

DISSERTATION

Titel der Dissertation

„Chemosensoren für Phosphorsäureester gegen
Bedrohungspotentiale durch chemische Kampfstoffe“

Verfasserin

Mag. Anna Maria Findeisen

angestrebter akademischer Grad

Doktorin der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.)

Wien, 2009

Studienkennzahl lt. Studienblatt: A 091 419

Dissertationsgebiet lt. Studienblatt: Chemie

Betreuerin / Betreuer: O. Univ.-Prof. Mag. Dr. Franz Dickert

Vorwort

Diese Arbeit entstand in der Zeit von November 2007 bis Oktober 2009 in der Abteilung für Chemosensoren und optische Molekülspektroskopie unter der Leitung von O.Univ.Prof. Dr. F.L. Dickert am Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Wien, Währingerstrasse 38, 1090 Wien, Austria

Besonderer Dank geht an

Herrn O. Univ. Prof. Franz L. Dickert für die interessante Themenstellung, die wertvollen Diskussionen und Anregungen und das Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Weiterer Dank ergeht an Herrn Ao. Univ. Prof. Dr. Peter Lieberzeit und meinen Kolleginnen und Kollegen in der Arbeitsgruppe, insbesondere an Dr. Romana Schirhagl, Dr. Alexandra Seifner, Dr. Karin Seidler, Mag. Bitā Najafī, Mag. Adnan Mujahid für ihre Diskussionen und Hilfestellungen sowohl in praktischer als auch theoretischer Hinsicht und ein gutes Arbeitsklima. Besonders hervorgehoben seien Mag. Alexander Biedermann und Mag. Paul Grillberger für die Bereitstellung der notwendigen Datenerfassungssoftware und Elektronik – Platinen, als auch der Europäischen Union (Projekt: „NANOSECURE“) für die Finanzierung der vorliegenden Arbeit.

...und meinem Mann, sowie meinen Eltern und meiner Schwester für die Unterstützung.

Inhalt

Vorwort	3
1. EINLEITUNG.....	9
2. SENSOREN	10
2.1 Aufbau eines Chemosensors	10
2.2 Anforderungsprofil an Chemosensoren	11
2.3 Anwendungsgebiete	12
2.4 Zielsetzung	13
3. MASSENSENSITIVE SENSOREN	15
3.1 Einführung.....	15
3.2 Piezoelektrischer Effekt	15
3.3 Der Schwingquarz	17
3.4 Schwingquarz im Oszillatorschaltkreis.....	19
3.5 Massensensitivität von Schwingquarzen.....	21
3.6 Flüssigphasemessungen mit QMB	23
4. GRUNDLAGEN DES MOLEKULAREN PRÄGENS	26
4.1 Historisch.....	26
4.2 Die Wechselwirkung Schicht - Analyt.....	26
4.3 Molekular Imprinted Polymers (MIPs) als sensitive Schicht	28
5. FERTIGUNG UND ANALYSE DES CHEMOSENSORS.....	30
5.1 Elektrodendesign	30
5.2 Siebdruckverfahren für Goldelektroden.....	31
5.3 Messanordnung	33
6. ELEKTRODENBESCHICHTUNG	36

6.1	Polyurethan.....	36
6.2	Polymerisationsparameter	38
6.3	Generierung der sensitiven Schicht.....	40
7.	MOLEKULARES PRÄGEN MIT POROGENEN	44
7.1	Fullerene.....	44
7.2	Einsatz von Diphenylmethan als Porogen.....	49
8.	CHEMISCHE KAMPFSTOFFE	53
8.1	Einführung.....	53
8.2	Geschichte der Entwicklung der chemischen Nervenkampfstoffe	53
8.3	Chemie und Klassifikation der chemischen Nervengifte.....	56
8.4	Herstellung der chemischen Kampfstoffe	58
8.5	Toxikologische Aspekte chemischer Kampfstoffe	60
8.6	Wirkungsweise der Nervenkampfstoffe.....	60
8.7	Schutzmaßnahmen bei Nervengasvergiftung.....	61
9.	SENSORMESSUNGE AN PHOSPHORSÄUREESTER	63
9.1	Massensensitive Detektion von DMMP.....	63
9.1.1	QMB Messungen.....	63
9.1.2	Selektivität des DMMP – Sensors.....	75
9.2	QMB Messungen von DIMP.....	77
9.3	Querselektivität des DIMP – Sensors.....	86
9.4	Querempfindlichkeit des DMMP und DIMP – Sensors.	88
9.5	Massensensitive Detektion von Phosphorsäureestern.....	90
9.5.1	Diethylmethylphosphonat.....	90
9.5.2	Diethylethylphosphonat.....	93
9.5.3	Dimethylphosphit	97

9.6	Einfluss der Umgebung auf den Messeffekt von DMMP – und DIMP - Sensoren.....	101
9.7	Schichtdickenabhängigkeit der Analytaufnahme.....	103
9.8	Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Messeffekte	105
9.9	Langzeitstabilität des Sensors und Reproduzierbarkeit des Sensorsignals...	110
10.	Diskussion.....	116
11.	Zusammenfassungen.....	119
11.1	Zusammenfassung Deutsch	119
11.2	Zusammenfassung English	120
12.	Anhang.....	122
12.1	Geräte	122
12.2	Abkürzungen.....	123
12.3	Formel verwendete Analyte	124
12.4	Verwendete Chemikalien.....	125
13.	Lebenslauf.....	126
14.	Literatur	128

1. EINLEITUNG

In der heutigen Zeit der rapid wachsenden Industrialisierung, Modernisierung und Technisierung steigt auch zunehmend der Bedarf, giftige und gesundheitsschädliche Stoffe vollautomatisch und kontinuierlich überwachen und erkennen zu können. Für „on – line“ Monitoring von Umweltwerten soll ein Detektionssystem, einfach, robust und vor allem kostengünstig in der Produktion entwickelt werden. Die Überwachungsapparatur, die sowohl am Arbeitsplatz als auch in öffentlichen Gebäuden und Verkehrsmitteln Anwendung finden soll, muss sowohl über eine niedrige Nachweisgrenze, als auch über eine hohe Empfindlichkeit und Selektivität verfügen. Die Analysemethoden sollen schnell und effizient sein und detaillierte Informationen über die detektierten Schadstoffe liefern. Die moderne analytische Chemie ist aufgerufen, diese Bedürfnisse zu erfüllen.

Die Verwendung von konventionellen Methoden wie Chromatographie und Spektroskopie ermöglicht die Analyse von Molekülen und diversen Substanzklassen. Diese ist allerdings mit einem hohen Aufwand verbunden, vor allem bei realen Proben, da diese von interferierenden Substanzen umgeben sind. Deshalb muss man die Probe vor der Analyse, unter Berücksichtigung der räumlichen Verteilung des Analyten in der Probe von der Matrix trennen. Das wiederum erfordert viel Zeit, teure Gerätschaften und qualifiziertes Personal.

Eine Alternative zu diesen klassischen Analysemethoden bieten Chemosensoren.¹ Die besonderen Vorteile von miniaturisierten Messwertfühlern sind die beinahe universelle Verwendung, Automatisierbarkeit, Überwachung und Kontrolle von Prozessen in der Industrie. Vor allem hervorzuheben ist ihre Verwendbarkeit als lebensrettende Schutzmaßnahme in Kriegs- oder Terrorszenarien, in denen chemische oder biologische Kampfstoffe zum Einsatz kommen.

2. SENSOREN

2.1 Aufbau eines Chemosensors

Die “Internationale Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC) hat einen Chemosensor definiert als „Small device capable of continuously recognizing concentration of chemical constituents in liquids or gases and converting this information in real-time to an electrical or optical signal”.² Im wesentlichen handelt es sich um einen miniaturisierten Messfühler, der die Anwesenheit oder Abwesenheit eines Analyten, wie auch dessen Konzentrationsänderung in der jeweiligen Phase, nachweisen kann.³ Ein Chemosensor besteht aus drei voneinander unterscheidbaren Teilen. Einem Rezeptor bzw. Erkennungssystem, einem Transducer- bzw. Umwandlungssystem und einer elektronischen Einheit, die der Signalerfassung und Datenauswertung dient.^{4, 5, 6}

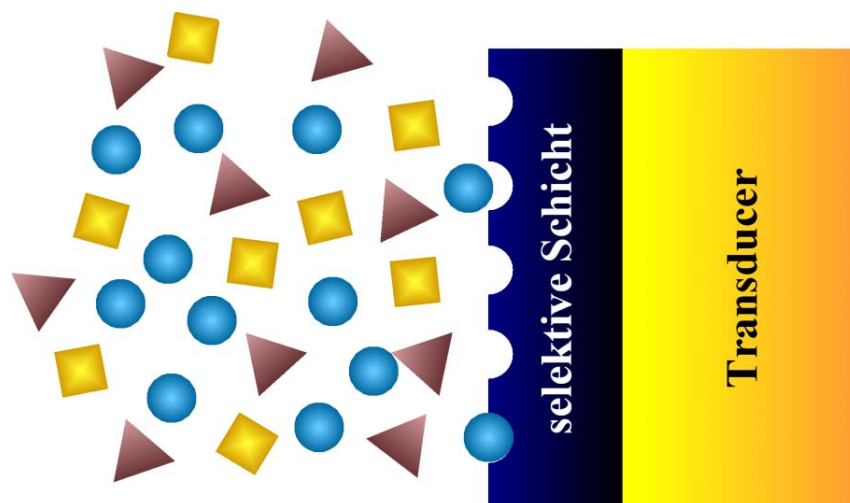


Abb. 1: Darstellung des spezifischen Einlagerungsprozesses des zu untersuchenden Analyten in eine Rezeptorschicht. Durch die selektive Bindung an das Polymer kommt es zu Änderungen der Schichteigenschaften, die über den Transducer in ein Signal umgewandelt werden.

Der Rezeptor besteht aus einer sensitiven Schicht, die den zu untersuchenden Analyten spezifisch binden kann. Wichtig ist, dass die Bindung in der Polymerschicht reversibel

ist. An der sensitiven Schicht erfolgt eine selektive Erkennung und Einlagerung des Analyten. Dieser Einlagerungsprozess ist in der Abb. 1 schematisch dargestellt. Durch Einlagerung und Bindung von Analyten in die Polymerschicht kommt es zur Veränderung ihrer physikalischen oder chemischen Eigenschaften, die proportional zur Analytkonzentration ist.

Diese Eigenschaftsänderung kann mit einem geeigneten Transducer in ein digitales elektrisches Signal umgewandelt werden. Zu den physikalischen Parametern, die man detektieren kann gehören vor allem Absorption, Widerstand, elektrische Leitfähigkeit, Kapazität oder Massenänderung.^{7,8,9}

2.2 Anforderungsprofil an Chemosensoren

Das Spektrum der Anforderungen an einen praxistauglichen Chemosensor wird in einer Reihe von Punkten schlagwortartig gestellt:¹⁰

- hohe Sensitivität
- hohe Selektivität
- Reversibilität und Reproduzierbarkeit des Signals
- schnelles Ansprechverhalten
- niedriges Detektionslimit aufgrund eines günstigen Signal/Rausch – Verhältnis
- Langzeitstabilität der sensitiven Schicht
- geringe Produktionskosten, Betrieb und Wartung
- Miniaturisierbarkeit
- Beständigkeit gegenüber Umgebungsparametern wie z.B. Druck und Temperatur

Das Forschungsziel bei der Entwicklung von Chemosensoren ist, ein möglichst universelles und konkurrenzfähiges Detektionssystem zu entwickeln, das vor allem bei hohen Ansprüchen zufriedenstellend arbeitet. Für den praktischen Einsatz werden diese Bedingungen in ihrer Vielfalt nicht immer erfüllt sein. Deshalb kann man für den Nachweis von einer spezifischen Verbindungsgruppe wie zum Beispiel PAH's oder

Schwermetallen ein Sensorarray zum Einsatz bringen. Auf diese Weise können anstatt einer, mehrere durch diverse Eigenschaften charakterisierte, hochspezifische Sensorschichten gleichzeitig eingesetzt werden. Bei der Signalverarbeitung und Auswertung können chemometrische Methoden verwendet werden wie z.B.: Neuronale Netze oder Hauptkomponentenanalyse (PCA).

2.3 Anwendungsgebiete

Zu den Anwendungsgebieten von Chemosensoren gehören heutzutage bereits viele Bereiche, wie zum Beispiel die Online-Überwachung von toxischen Stoffen in der medizinischen Diagnostik oder in der Prozesskontrolle unterschiedlicher Produktionsabläufe wie z.B. in der Lebensmitteltechnologie. Der wohl bekannteste, kommerziell eingesetzte Chemosensor ist die Lambda-Sonde. Sie wird in den Kraftfahrzeugen zur Kontrolle des Luft/Treibstoff – Verhältnisses eingesetzt. Hier wird der Sauerstoffpartialdruck in Abgasen bei 700°C mittels eines mit Yttrium dotierten Zirkondioxid Festkörperelektrolyten potentiometrisch bestimmt.¹¹ Eine andere weit verbreitete Art von Sensoren sind Taguchi-Sensoren. Es handelt sich hier um Metalloxid – Halbleitermaterialien, die im Betrieb bei Temperaturen zwischen 120 und 600°C, Eigenleitfähigkeit aufweisen. Dieser Sensor wird zum Nachweis von reduzierenden Gasen eingesetzt.¹² Zur Anwendung kommen sie zumeist bei Gaswarnanlagen zur Überwachung von Gasleitungen. Ebenfalls am Markt verfügbar sind Chemosensoren zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit oder die Clark Elektrode zur Sauerstoffmessung im wässrigen Milieu. Ein weiteres Beispiel für chemische Sensoren sind die ionenselektiven Elektroden, zu denen unter anderem die Glaselektrode gehört.¹³ Sie werden zur Bestimmung des pH – Werts oder zur Ermittlung der diagnostisch wichtigen Konzentrationen von Alkali- und Erdalkalimetallionen in Blut eingesetzt. In der Tabelle 1 sind mögliche Sensortypen und deren Wirkprinzipien zusammengefasst, die sich zurzeit im Einsatz befinden.

Tabelle 1: Sensorprinzipien und die dazu gehörigen Grundprinzipien.¹⁴

Wirkprinzip des Sensors	Sensortyp
Leitfähigkeitsänderung	Metalloxid – Halbleiter, Organische Halbleiter
Potentialänderung	ISE, Festkörper – Gassensoren, Feldeffekttransistoren
Stromänderung	Amperometrie (CLARK – und Enzymelektroden, Immunsensoren, Festelektrolytsonden)
Rezonanzfrequenzänderung	Piezoelektrische Waage, SAW – Oberflächenakustische Wellen
Änderung optischer Größen	Transmission/Absorption, Trübung, Remission, Fluoreszenz, Lichtbrechung
Optothermische Wechselwirkung	Photoakustischer Sensor
Wärmeeffekte	thermische/kalorimetrische Sensoren, Pellistoren

2.4 Zielsetzung

Die hier vorgestellte Arbeit ist entstanden im Rahmen der Beteiligung an einem EU – Projekt. Das Ziel von „Nanosecure“, einem Verbundprojekt zwischen Universitäten und unterschiedlichen Firmen, ist die Entwicklung eines Frühwarnsystems für chemische, aber auch biologische Kampfstoffe, die nach dem terroristischen Bedrohungen als Gefahr erkannt werden. Im Mittelpunkt der Arbeit stehen Modellverbindungen auf der Basis von Phosphonsäureestern, die mit massensensitiven Sensoren nachgewiesen werden sollen und so die Nervenkampfstoffe simulieren. Zu den Phosphonsäureester gehören vor allem Dimethylmethylphosphonat, das als Analogon für Sarin fungiert und Diisopropylmethylphosphonat, das als Analogon für Tabun und Soman verwendet wurde. Die durch Molekulares Prägen von Polymerbeschichtungen hergestellten Chemosensoren sollen bezüglich ihrer Sensitivität und damit verbundenen Detektion im ppb Bereich, in der Gasphase

untersucht werden. Auch die Querempfindlichkeit gegenüber anderen Analyten, wie auch gegenüber der variablen Feuchte in der Luft, soll analysiert werden. Weiters sollen solche ultradünnen Schichten entwickelt werden, die eine schnelle Analyt - einlagerung gewährleisten und Langzeitstabilität gegenüber Umwelteinflüssen aufweisen.

3. MASSENSENSITIVE SENSOREN

3.1 Einführung

Die massensensitive Detektion ist eine empfindliche Methode, um geringe Massen - änderungen nachzuweisen. Schwingquarze, die mit einer sensitiven Schicht über die Elektrode versetzt werden, eignen sich als Bauteile für massensensitive Sensoren. Ihre Funktionsweise basiert auf der Fähigkeit, bei angelegter Wechselspannung mechanische Schwingungen zu erzeugen. Die Massenänderung bei Einlagerung des zu untersuchenden Analyten wirkt sich dabei direkt auf die Änderung der Schwingungsfrequenz aus und kann somit detektiert werden.

3.2 Piezoelektrischer Effekt

Die Chemosensorik nutzt - insbesondere bei massensensitiven Sensoren - den piezoelektrischen Effekt. Die Entdeckung dieses Phänomens erfolgte 1880. Die Curie Brüder, Pierre und Jaques Curie beobachteten die Fähigkeit von Materialien während einer mechanischen Belastung wie zum Beispiel Einwirkung von Druck, Zug oder Torsion, eine elektrische Spannung als Antwortsignal zu liefern. Als piezoelektrischen Effekt versteht man die Ausbildung von Oberflächenladungen, die durch Deformation bestimmter Kristalle entlang einer ihnen polaren Achse erzeugt werden. Es kommt zur Ladungsverschiebung und führt so zur Ausbildung eines makroskopischen Dipols.

Dieses Phänomen wurde in Abb. 2 anhand von Quarz gezeigt. Als Voraussetzung für die Entstehung dieses Effektes muss der Kristall eine oder mehrere polare Achsen bzw. kein Inversionzentrum besitzen. Zu den gebräuchlichen Piezoelektrika gehören Bariumtitanat, Lithiumniobat, Turmalin und als Hauptvertreter Quarz. Den reziproken Effekt zur Piezoelektrizität bezeichnet man als Elektrostriktion. Bei dem Effekt kommt es zur Deformation des Quarzes bei angelegtem elektrischen Feld.¹⁵

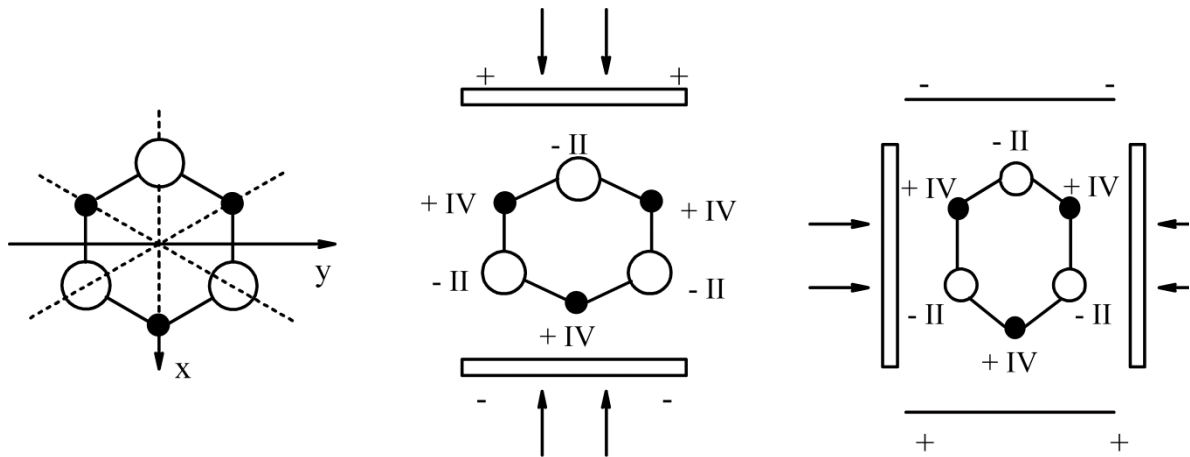


Abb. 2: Schematische Darstellung des transversalen und longitudinalen Piezoeffekts. Durch die Ladungsverschiebung von Siliziumatomen (Punkte) und Sauerstoffatomen (Kreise) (geladene Atome) kommt es zur Spannungsbildung.

In Gleichung 1 befindet sich die mathematische Beschreibung des piezoelektrischen Effekts:

$$D_i = d_{ijk} T_{jk} + \varepsilon_{ij}^T E_j \quad \text{Gl.1}$$

D_i ... dielektrischer Verschiebungstensor

d_{ijk} ... piezoelektrische Koeffizientenmatrix

T_{jk} ... mechanischer Spannungstensor

ε_{ij}^T ... Matrix der absoluten Dielektrizitätszahl bei konstanter mechanischer Spannung

E_j ... Tensor des anliegenden elektrischen Feldes

Die mathematische Beschreibung des inversen piezoelektrischen Effekts, also die Elektrostriktion, ist gegeben durch folgende Gleichung:

$$S_{ij} = s_{ijk}^E T_{km} + d_{ijk} E_k \quad \text{Gl.2}$$

S_{ij} ... Matrix der Längenänderung des Werkstoffs

s_{ijk}^E ... Matrix der elastischen Nachgiebigkeit bei konstantem elektrischem Feld E

Indizes k, m ... Krafrichtung und Flächennormale der Beziehung $T_{km} = F_k / A_m$ ¹⁶

3.3 Der Schwingquarz

Für die technische Anwendung als Sensormaterial wurde das wichtigste Material, die α -Modifikation des Quarzes verwendet. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck liegt der Quarz als α -Quarz vor und ist stabil bis 573°C . Oberhalb der Stabilitätsgrenze also ab etwa 570°C kommt es zur Umwandlung des Quarzes in die β -Form. Der α -Quarz weist besondere physikalische und chemische Eigenschaften auf, wie zum Beispiel eine niedrige Temperaturabhängigkeit. Für die hier verwendeten Schwingquarze zur Herstellung von massensensitiven Sensoren eignet sich besonders der Quarz mit AT-cut, wobei hier T für Temperatur steht.¹⁷ In Abb. 3 sind verschiedene Schnitte im Quarzkristall dargestellt.

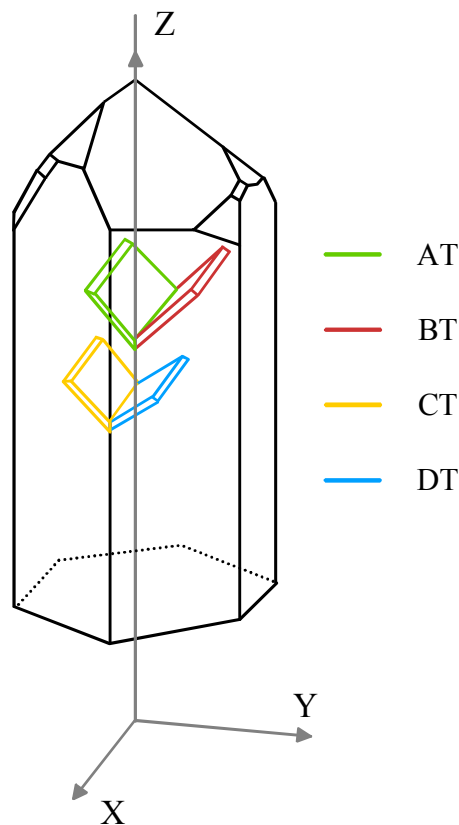


Abb. 3: Schematische Darstellung der möglichen Schnitte durch ein Kristall. Der AT-cut ist für mikrogravimetrische Sensoren besonders geeignet, da bei einem Schnitt mit 35° -Winkel ein Minimum des Temperatureinflusses auftritt.

Vorteile der Dickenschwinger sind vor allem hohe Massenempfindlichkeit und, wie schon oben erwähnt, minimale Wärmeleitfähigkeit und damit verbundene niedrige

Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz. In Abb. 4 ist die Abhängigkeit des linearen Temperaturkoeffizients α vom Schnittwinkel des Quarzplättchens bezüglich der z – Achse aufgetragen.

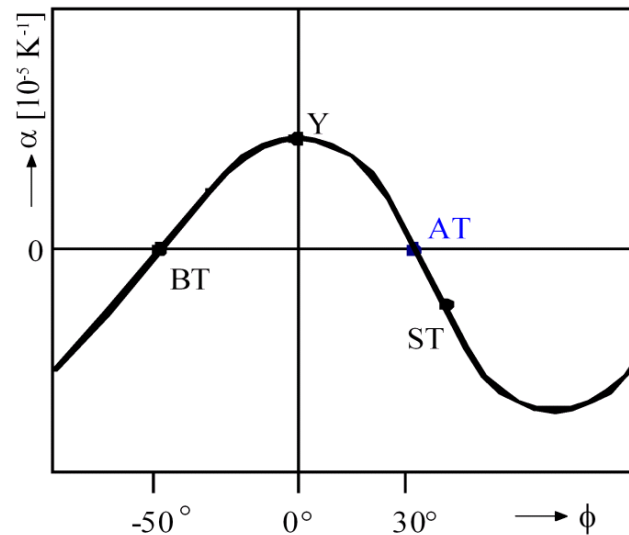


Abb. 4: Abhängigkeit des linearen Temperaturkoeffizienten vom Schnittwinkel einer QMB. Der lineare Temperaturkoeffizient bei AT- Cut ist gleich Null.

Die Quarzmikrowaage besteht aus einem dünnen Glasplättchen mit einem Durchmesser von 15,5 mm und mit einer Dicke von 0,15 mm. Wenn an dieses Quarzplättchen über aufgebrachte Goldelektroden eine Wechselspannung angelegt wird, kommt es zur Erzeugung von mechanischen Schwingungen im Quarzmaterial.¹⁸ Der Schwingquarz beginnt auf Grund des piezoelektrischen Effekts, bei geeigneten Bedingungen, mit der Frequenz der Grundschwingung, f_0 zu resonieren. Es kommt zur Ausbildung von stehenden Wellen, wobei die Resonanzfrequenz von dem kristallographischen Schnitt, der Dicke des Quarzplättchens und der Umgebungstemperatur abhängt. Die Bedingungen für die Resonanzfrequenz sind in der Gl. 3 beschrieben.

$$f_0 = \frac{c}{2d} = \frac{N}{d} \quad \text{Gl.3}$$

mit

f_0 ... Grundfrequenz [Hz]

c ... Schallgeschwindigkeit (Quarz: $c = 3340 \text{ m s}^{-1}$)

d ... Dicke des Quarzplättchens [m]

N ... Frequenzkonstante (AT-Quarz: $N = 1670 \text{ Hz m}$)

Im Abb. 5 sind die wichtigsten Schwingungsmoden des Quarzsubstrats für technische Anwendungen dargestellt. Die Frequenzen nehmen in der Reihenfolge Biege -, Dehn -, Flächen - und Dickenscherschwinger zu.¹⁹ Die meist verwendeten Schwingquarze haben die Dickenscherschwungung als Schwingungsform, da sie von Umwelt - einflüssen wie Temperatur, Druck und mechanische Aufhängung relativ gering abhängig ist.⁸

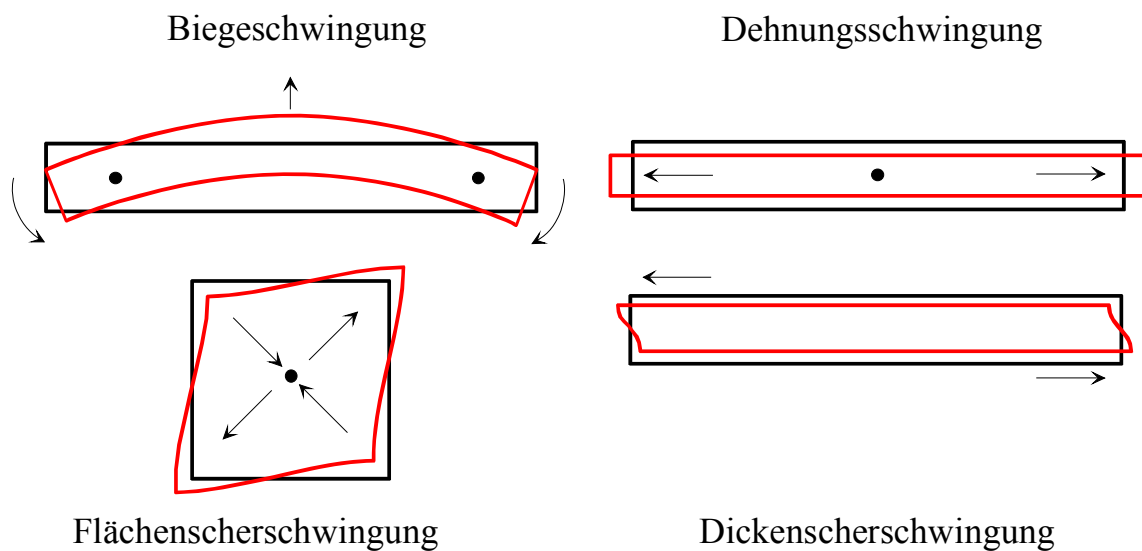


Abb. 5: Schwingungsformen des Quarzplättchens. Gezeigt sind die Biegeschwingung, die Dehnungsschwingung die Dickenscherschwungung und die Flächenscherschwungung.

3.4 Schwingquarz im Oszillatorschaltkreis

Die elektrischen Eigenschaften und das Verhalten eines Schwingquarzes sind in einem Oszillatorkreis durch ein Ersatzschaltbild gegeben. In Abb. 6 ist das Ersatzschaltbild, oder auch Butterworth van Dyke Modell genannt, schematisch dargestellt.^{20, 21} Dieses Modell gilt für unbeschichtete Quarze. Dabei steht C für die mechanische Elastizität des Quarzes und L für die schwingende Masse. Der Widerstand R ist durch die Dämpfung charakterisiert. Die Kapazität C_0 steht für die statische Kapazität, die insbesondere durch die Elektroden (Plattenkondensator) hervorgerufen wird.

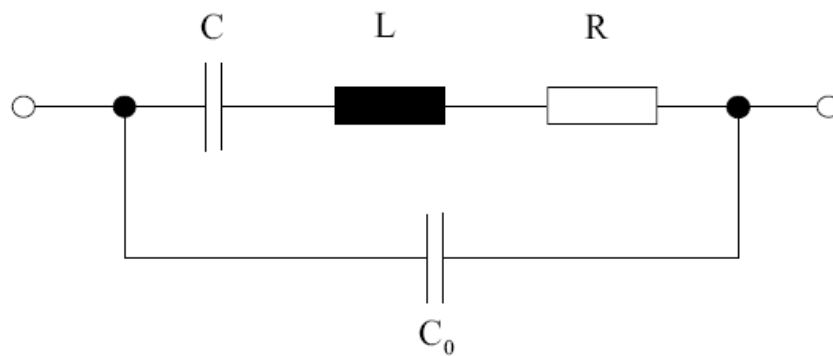


Abb. 6: Elektronisches Ersatzschaltbild eines Schwingquarzes.

Für das angegebene Ersatzschaltbild unter Vernachlässigung des Widerstands R ergeben sich zwei Eigenfrequenzen eines Schwingquarzes, die Serienresonanzfrequenz f_s und die Parallelresonanzfrequenz f_p ($f_s < f_p$). Diese beiden Resonanzfrequenzen sind in den folgenden Gleichungen beschrieben.

Die serielle Resonanz

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad \text{Gl.4}$$

und die parallele Resonanz

$$f_p = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \sqrt{1 + \frac{C}{C_0}} \quad \text{Gl.5}$$

In Abb. 7 ist das Dämpfungsspektrum und Phasenspektrum eines Schwingquarzes im Resonanzbereich von 10 MHz schematisch dargestellt. Bei einer seriellen Resonanz geht die Dämpfung gegen Null und bei einer parallelen Resonanz gegen Unendlich. Weiters sind in Abb. 7 verschiedene Moden von Schwingungen graphisch dargestellt. Außerdem kann man deutlich erkennen, dass bei höheren Frequenzen Nebenresonanzen, wie die Twistschwingung entstehen.²²

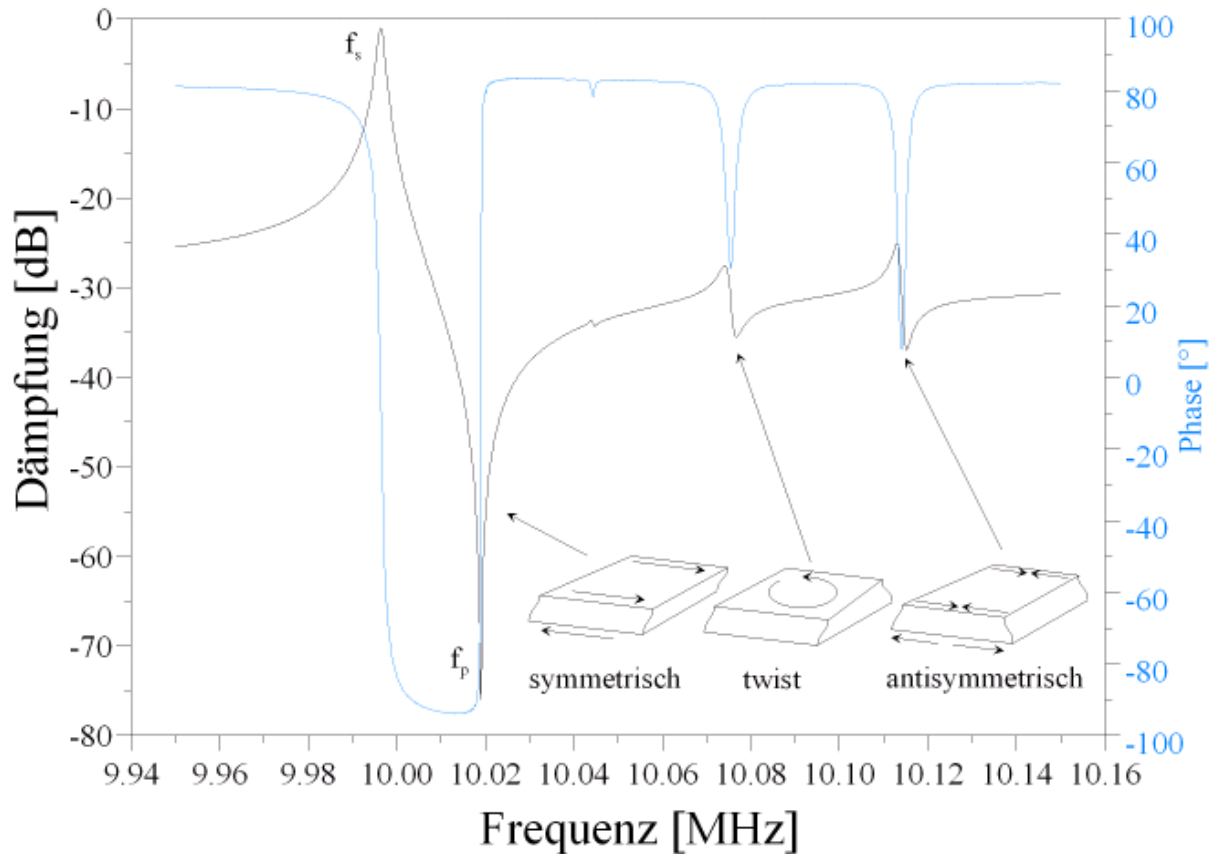


Abb. 7: Das Phasen – und Dämpfungsspektrum eines 10 MHz Resonators. Verschiedene Moden von Dickenschwreschwingungen sind dargestellt.²³

3.5 Massensensitivität von Schwingquarzen

In der Chemosensorik verwendet man Schwingquarze, die mit einem inerten Metall bedampft sind und an die eine Wechselspannung angelegt werden kann. Im Falle der massensensitiven Sensoren wird auf die Elektroden eine chemisch sensitive Schicht aufgetragen. Eine Veränderung der schwingenden Masse bei selektiver Einlagerung des Analyt in der sensitiven Schicht wirkt sich direkt auf die Schwingungsfrequenz des Bauteils aus. G. Sauerbrey erkannte 1959 als Erster, dass eine Massenbeladung des Schwingquarzes formal als Zunahme der Schichtdicke aufgefasst werden kann, wodurch es zu einer Frequenzerniedrigung kommt. Für die Frequenzänderung gilt hierbei:²⁴

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta d}{d_0} = -\frac{\Delta m}{\rho A d} \quad \text{Gl.6}$$

mit

Δf ... Frequenzänderung durch Massenbelegung [Hz]

f_0 ... Grundfrequenz [Hz]

d_0 ... Dicke des Quarzes [m]

Δd ... Dicke der angelagerten Schicht [m]

Δm ... angelagerte Masse [g]

ρ ... Dichte des Quarzes ($2,2658 \text{ g cm}^{-3}$)

A ... Fläche der Elektroden [m^2]

d ... $d = d_0 + \Delta d$ [m]

Setzt man für die Dicke den Wert aus Gleichung 3 ein, so ergibt sich folgendes:

$$\Delta f = -2 f_0^2 \frac{\Delta m}{\rho c A} = -f_0^2 \frac{\Delta m}{N \rho A} \quad \text{Gl.7}$$

Die Änderung der Frequenz hängt linear von der Massenänderung und quadratisch von der Grundfrequenz ab. In Grunde gelten die oben beschriebenen Gleichungen nur für homogen über die Elektroden verteilte elastische Schichten, die starr an der Oberfläche gebunden sind und die die gleiche akustische Impedanz wie Quarz besitzen. Zu beachten ist jedoch, dass die Amplitude der Scherschwingung und damit die Massensensitivität nicht über den gesamten Elektrodenbereich gleichmäßig verteilt ist, sondern im Fall von zum Beispiel kreisförmiger Elektrodengeometrie einer Gaußverteilung mit dem Maximum in der Mitte der Elektrode entspricht.²⁵ In der Abb. 8 ist die relative lokale Massenempfindlichkeit über die Elektrodenoberfläche dargestellt.

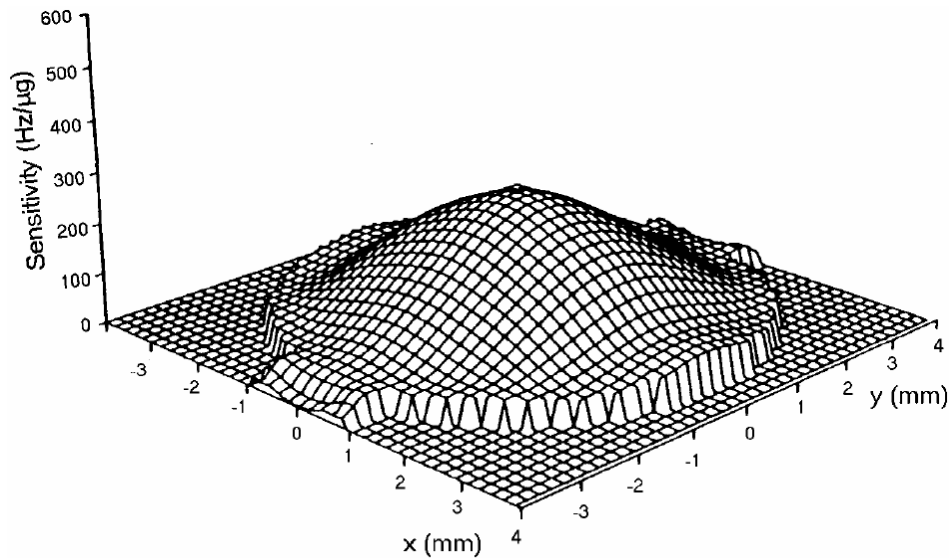


Abb. 8: Die Verteilung der Massensensitivität über den kreisförmigen Elektrodenbereich.²⁶

Genau genommen ist zu beachten, dass bei der Beschichtung der Elektroden die ganze Elektrodenoberfläche gut bedeckt ist. Die sensitive Schicht, die sich außerhalb der Elektroden befindet, trägt in einem geringen Prozentsatz zur Sensorantwort bei.²⁷ In Tabelle 2 sind die Bauteilparameter und die technischen Daten der eingesetzten Quarze zusammengefasst.

Tabelle 2: Technische Daten der verwendeten Schwingquarze. Die Frequenzauflösung entspricht Messungen in der Gasphase, in der flüssigen Phase hängt sie zusätzlich von der Oberflächenstruktur ab.

Eigenfrequenz	10 MHz	Massensensitivität	951 Hz μg^{-1}
Resonatordicke	168 μm	Durchmesser	15,5 mm
Elektrodenoberfläche	0.24 cm^2	Nachweisgrenze	0.6 ng
Frequenzauflösung	± 0.1 Hz	Schichtdickeneffekt (für $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$)	40 nm kHz^{-1}

3.6 Flüssigphasemessungen mit QMB

Bei Messungen mit Quarz-Mikrowaagen in der flüssigen Phase muss man vor allem berücksichtigen, dass neben des in Schwingung versetzten Quarzes und der sensitiven Schicht, auch die Flüssigkeit in der Nähe der Beschichtung mitschwingt. Dabei wirkt das mitschwingende flüssige Medium wie eine zusätzliche Massenbeladung. Aus der Ausbreitung der Scherwelle in der flüssigen Phase ergibt sich die erhöhte Dämpfung

des Quarzes, begleitet von einer Abnahme der Resonanzfrequenz. In der Abb. 9 ist deutlich zu erkennen, dass die serielle und parallele Resonanzfrequenz im flüssigen Medium - in dem Fall im Wasser - ausgesprochen stark gedämpft ist.

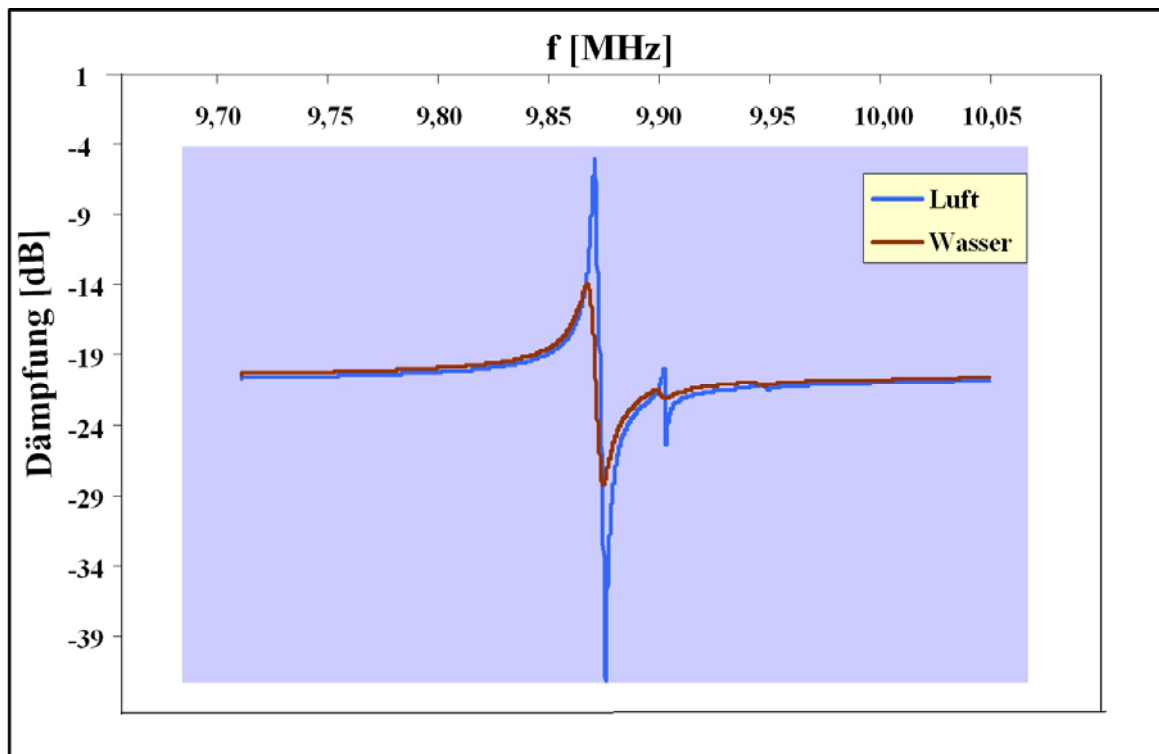


Abb. 9: Dämpfungsspektren von Schwingquarz an Luft (blau) und in Kontakt mit Wasser (rot).²⁸

Der Einfluss des flüssigen Mediums auf die Frequenzänderung wurde 1984 von Kanazawa gefunden und in folgender Gleichung beschrieben:²⁹

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_L \rho_L}{\pi \rho_Q \mu_Q}} \quad \text{Gl.8}$$

mit

η_L ... Viskosität der Lösung [g cm^{-3}]

ρ_L ... Dichte der Lösung [$\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1}$]

ρ_Q ... Dichte von Quarz ($2,2658 \text{ g cm}^{-3}$)

μ_Q ... Schermodul von Quarz ($2,947 \text{ g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$)

Wobei sich die Dicke der mitschwingenden Schicht ergibt zu:

$$d_s = \sqrt{\frac{\eta_L}{\pi \rho_L f_0}} \quad \text{Gl.9}$$

Weitere zu beachtende Faktoren, die das Sensorsignal beeinflussen, sind vor allem die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Flüssigkeit, sowie ionische Effekte die durch den Einsatz von Puffersalzen entstehen. Damit muss die Sauerbreygleichung die vor allem für starre und fest an der Elektrodenoberfläche gebundene Schicht gilt, erweitert werden. Man fügt den Korrekturterm, in dem die Viskosität und die Dichte der Flüssigkeit berücksichtigt werden, zu.

$$\Delta f = -2,26 \cdot 10^{-6} (f_0^2 \Delta m + f_0^{3/2} \sqrt{\Delta \eta_L \rho_L}) \quad \text{Gl.10}$$

Auf Grund der hohen Empfindlichkeit einer Nachweisgrenze von unter 1ng, eignen sich Quarzmikrowaagen für die Detektion von kleinsten Massen und somit für den Einsatz in der Chemosensorik.

4. GRUNDLAGEN DES MOLEKULAREN PRÄGENS

4.1 Historisch

Das Prinzip des Molekularen Prägens wurde von Polyakov im Jahre 1930 entdeckt. Es wurde damals von ihm die Möglichkeit der selektiven Einbindung von unterschiedlichen Analyten in eine Silikatmatrix untersucht.^{30,31,32} Im Jahre 1940 postulierte Linus Pauling, dass mit Hilfe von Prägeprozessen die Selektivität von Antikörpern erreicht werden könnte.^{33, 34, 35} Diese Hypothese wurde durch einen seiner Schüler Dickey weiter erforscht.^{36, 37} Der Durchbruch auf dem Gebiet des Molekularen Prägens gelang in den 70er Jahren durch die Forschungsarbeit von Wulff und Mosbach.^{38,39,40,41} In ihrer Arbeit haben sie beschrieben, dass mittels vernetzter organischer Polymere hoch spezifische Hohlräume für Templat bzw. Analyten geschaffen werden können.

4.2 Die Wechselwirkung Schicht - Analyt

Die Erkennung des Analyten durch Chemosensoren beruht auf unterschiedlichen physikalisch-chemischen Wechselwirkungen. Zu diesen gehört vor allem die Wechselwirkung der funktionellen Gruppe des Analyten mit der polymeren Schicht. Weiters ist auch eine Größenerkennung des Analyten möglich, vor allem wenn die selektive Schicht über Kavitäten verfügt, die der Größe und Form des Analyten entsprechen. Zu Arten von Wechselwirkungen zwischen sensibler Schicht und Analyt gehören Absorptions - und Adsorptionsmechanismen sowie auch Chemisorption. Die Sorption des Analytes am chemischen Interface wurde durch verschiedene physikalisch - chemische Modelle beschrieben, wie zum Beispiel Langmuir'sche Adsorptionsisotherme oder BET-Isotherme. Bei reiner Adsorption von Analyten an der Rezeptorschicht bilden sich nur schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen, deren Bindungsstärken sich im Bereich von ca. 2 kcal/mol pro Methylgruppe bewegen. Ein Beispiel hierfür ist die Adsorption von Alkanen an Lipidschichten. Die Bindungsstärken bei Säure- Base-Wechselwirkungen befinden sich im Bereich von ca.

10 kcal/mol. Im Gegensatz dazu zeigen bei der Chemisorption Adsorbate hohe Bindungsenthalpien. Aus diesem Grund weisen chemische Schichtmaterialien an denen das Molekül chemisorbiert ist, eine hohe Sensitivität auf, aber meistens ist die Wechselwirkung irreversibel. Dagegen zeigen die Absorptions - und Adsorptions - mechanismen eine reversible Wechselwirkung des Analyten mit der sensitiven Schicht.²⁷ Deshalb basiert die Entwicklung von Rezeptorschichten meist auf den schwachen Wechselwirkungen, zu diesen gehören die Van-der-Waals Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen. Vor allem der Einsatz von Wasserstoffbrücken hat sich als vorteilhaft erwiesen, da sie zu den stärksten nicht-kovalenten Kräften gehören. Hinzu kommt, dass sie einen hohen Informationsgehalt besitzen, wodurch die Selektivität sich steuern lässt. In der Natur findet man eine Vielzahl an Wechselwirkungen, die auf den Bindungen der Wasserstoffbrücken beruhen. Zu diesen gehören vor allem Wechselwirkungen von größeren Molekülen wie z. B. Protein – DNA Wechselwirkungen und deren Stabilitäten.^{42, 43} Die Wechselwirkungen kann man nach ihrer Art, Bindungsenergie und Reichweite unterscheiden. In der Tabelle 3 sind diverse Arten von Wechselwirkungen zusammengefasst.

Tabelle 3: Wechselwirkungen mit ihrer Bindungsstärke und Abstandsabhängigkeit.

Wechselwirkung	Bindungsenergie [kJ/mol]	Abstandsabhängigkeit
Kovalente Bindung	~300	komplex
Ionen-Ionen	20 - 50	$1/r$
Wasserstoffbrücke	< 30	$1/r^3$
Ion -Dipol	< 20	$1/r^2$
Dipol -Dipol	< 20	$1/r^3$
Ion – induzierter Dipol	< 20	$1/r^4$
Dipol–induzierter Dipol	< 20	$1/r^6$

4.3 Molekular Imprinted Polymers (MIPs) als sensitive Schicht

Für die Sensorik ist die Selektivität eines Chemosensors, der mit dem umgebenden Medium und dessen Bestandteilen wechselwirkt, sehr wichtig. Vor allem sind die Wechselwirkungen zwischen der festen und der gasförmigen Phase von Interesse, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die Selektivität und Sensitivität gehören zu den wichtigsten Anforderungen, die an den Chemosensor gestellt werden. Außerdem müssen auch weitere Faktoren wie zum Beispiel die Langzeitstabilität und die Robustheit eines Sensors auf die umgebende Atmosphäre berücksichtigt werden. Um den Voraussetzungen für einen leistungsstarken Chemosensor gerecht zu werden, empfiehlt sich, die Elektroden des Quarzsubstrates mit einer modifizierten Polymerschicht zu beschichten. In dieser Schicht werden die interessierenden Komponenten aus der Umgebung selektiv aufgenommen. Dafür sind am besten Polymerschichten geeignet mit denen man eine stabile und rigide Oberfläche erzeugen kann. Die Herstellung von solchen spezifischen und funktionellen Materialien kann durch das Prinzip des Molekularen Prägens erfolgen. Bei diesem Verfahren wird ein hoch vernetztes Polymer in Anwesenheit eines Analyten synthetisiert. Bei diesem Prozess kommt es bei Vorhandensein des Templatmoleküls zu Kopolymerisierung zwischen den funktionellen und quervernetzenden Monomerkomponenten. Während der Präpolymerisation passt sich das entstehende Polymergerüst dem Templat an. Nach dem Aushärten des Polymers wird das Templatmolekül entfernt. Dies kann entweder durch Verdampfen bei höheren Temperaturen, Zersetzung oder Auswaschen mit geeigneten Lösungsmitteln erfolgen. Nach dem Entfernen der Mustermoleküle aus der Schicht verbleibt deren „Abdruck“ im Kunststoff. Die Form der zurück gebliebenen molekularen Hohlräume zeigt eine gute thermische und mechanische Stabilität aufgrund des hohen Vernetzungsgrades des Polymers.⁴⁴ In diese derart hergestellte sensitive Schicht mit selektiven Kavitäten kann sich über schwache Wechselwirkungen, die für die molekulare Erkennung von Bedeutung sind, das Templatmolekül gemäß eines Host-Guest-Prinzips wieder einlagern. Auf Grund der schwachen Wechselwirkungskräfte zwischen der Polymerschicht und dem Analyten kann er nach der Anlagerung einfach wieder aus der selektiven Schicht entfernt

werden.^{45, 46, 47} Dieses Prinzip des Molekularen Prägens ist in Abb. 10 schematisch dargestellt.

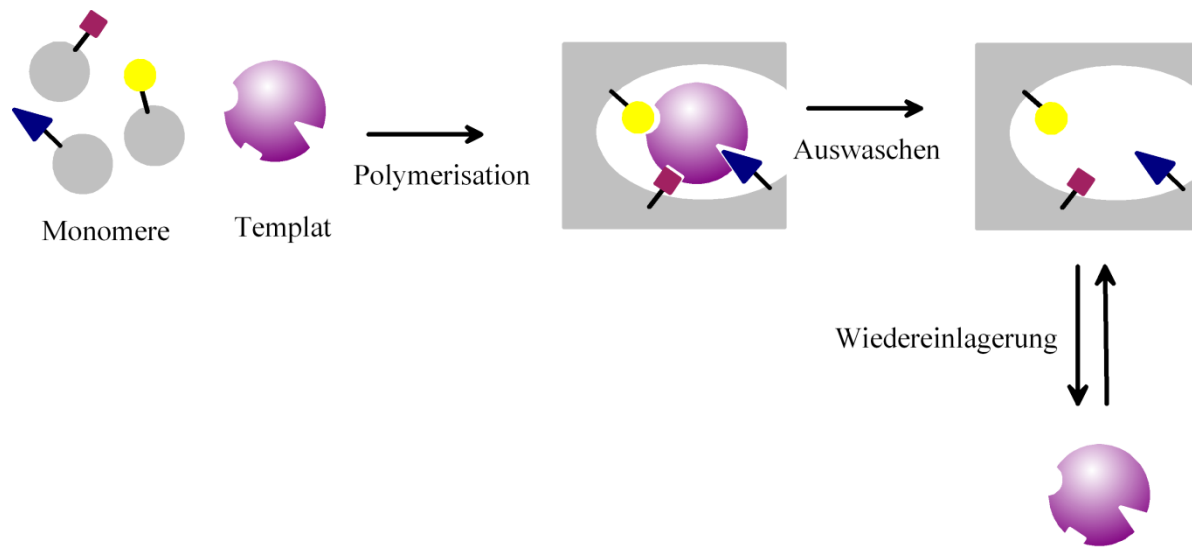


Abb. 10: Prinzip des Molekularen Prägens. Der Analyt wird in eine Monomer/Quervernetzer-Matrix eingeschlossen. Nach der Polymerisation und der Entfernung des Templatmoleküls, hinterlässt er einen Abdruck, an dem für den Analyten spezifische Wechselwirkungsplätze vorhanden sind.

5. FERTIGUNG UND ANALYSE DES CHEMOSENSORS

5.1 Elektrodendesign

Für die Gasphasenmessungen werden zwei 5mm große, kreisförmige Goldelektroden verwendet. Diese werden auf beiden Seiten des Quarzsubstrats aufgebracht. Die in Abb. 11 dargestellte duale Elektrodengeometrie entspricht der Anordnung, die in dieser Arbeit verwendet wurde.

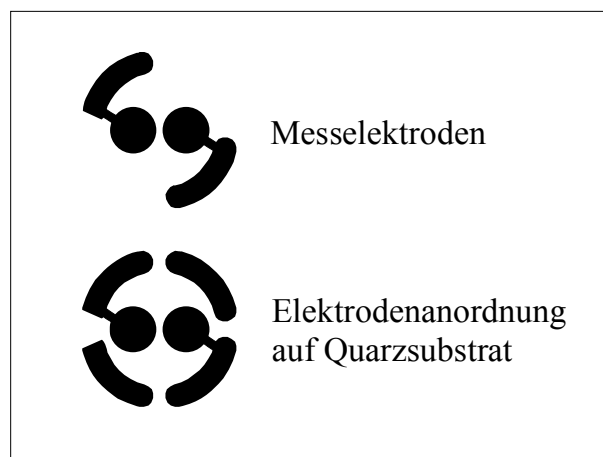


Abb. 11: Der Quarz wird für Messungen in der Gasphase mit zwei gleich großen gegenüberliegenden Elektroden beschichtet.

Diese Elektrodengeometrie wurde so ausgewählt, dass man auf dem selben Quarzsubstrat eine Messelektrode und eine Referenzelektrode zur Verfügung hat. Die Messelektrode wurde auf der Vorder - und Rückseite mit dem Polymer beschichtet. Die Referenzelektrode wurde unbeschichtet belassen. Dadurch können die meisten unselektiven Frequenzantworten über die Referenz ausgefiltert und vom Frequenzsignal der Messelektroden subtrahiert werden. Zu den nicht – selektiven Frequenzantworten gehören vor allem unspezifische Adsorption des Analyten oder anderer Komponenten der Matrix. Das gebildete Differenzsignal der beiden Seiten entspricht der eigentlichen Einlagerung des Analyten in die Kavitäten der sensitiven Schicht. Die Verwendung von zwei Elektroden ermöglicht außerdem die

Temperaturkompensation. AT – Quarze sind Temperaturschwankungen gegenüber sehr tolerant, dennoch haben auch hier Temperaturänderungen eine Auswirkung auf die Resonanzfrequenz des Bauteils (siehe Abb. 12). Um auch diesen Einfluss zu eliminieren, wird aus der Antwort der beiden Elektroden-Signale (Mess – und Referenzantwort) die Differenz gebildet.

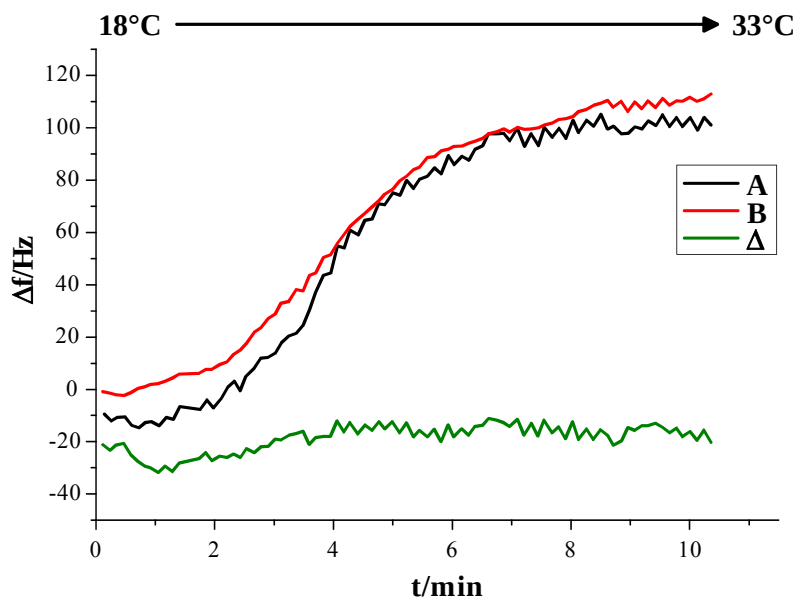


Abb. 12: Darstellung des Frequenzverlaufs von einem Schwingquarz bei Temperaturanstieg von 18°C bis 33°C. Rot und Schwarz sind zwei unabhängig voneinander schwingende Elektroden. Grün zeigt den Verlauf des Differenzsignals.⁴⁸

Auf Grund der räumlichen Aufteilung der Goldelektroden auf dem Schwingquarz kann es während der Messung zu einer Frequenzübersprechung kommen. In dem Fall schwingen die Referenz und Messelektrode mit derselben Frequenz. Dieses Phänomen ist von der Differenz der beiden Schwingungsfrequenzen als auch von der Dämpfung der beiden Elektroden abhängig. Um dieses Auftreten zu vermeiden wird bevorzugt auf die Elektrode mit geringerer Dämpfung und höherer Grundfrequenz die sensitive Schicht aufzutragen.

5.2 Siebdruckverfahren für Goldelektroden

Die Goldelektroden werden auf das Quarzsubstrat mittels Siebdruckverfahren aufgebracht. Dieses Verfahren hat Vorteile gegenüber anderen Methoden, wie zum

Beispiel der Anwendung des Sputterns, was kostenintensiv ist und zu einem hohen Materialverbrauch führen. Beim Siebdruckverfahren kann man, je nach Bedarf, unterschiedliche Elektrodengeometrien auf das Quarzplättchen aufbringen. Um die Goldpaste gleichmäßig auf dem Quarzsubstrat zu verteilen wird ein Sieb verwendet. Die Vorlage für die Elektrodenform wird fotolithographisch erzeugt. Dafür wird das Segeltuch mit einer Maschenweite von etwa $45\mu\text{m}$ auf einem Metallrahmen befestigt und mit UV- Photolack beschichtet. Danach wird ca. 45 Minuten im Dunkeln trocknen gelassen. Das getrocknete Sieb wird mit UV – Belichtung strukturiert. Nach ca. 30 Sekunden Belichtungszeit wird das Sieb mit warmem Wasser behandelt, wobei die nicht auspolymerisierte Teile des Siebes ausgespült werden. In Abb. 13 ist sowohl die Maschenweite des Segeltuchs als auch die Maske, die für das Siebdruckverfahren verwendet wurde, dargestellt.

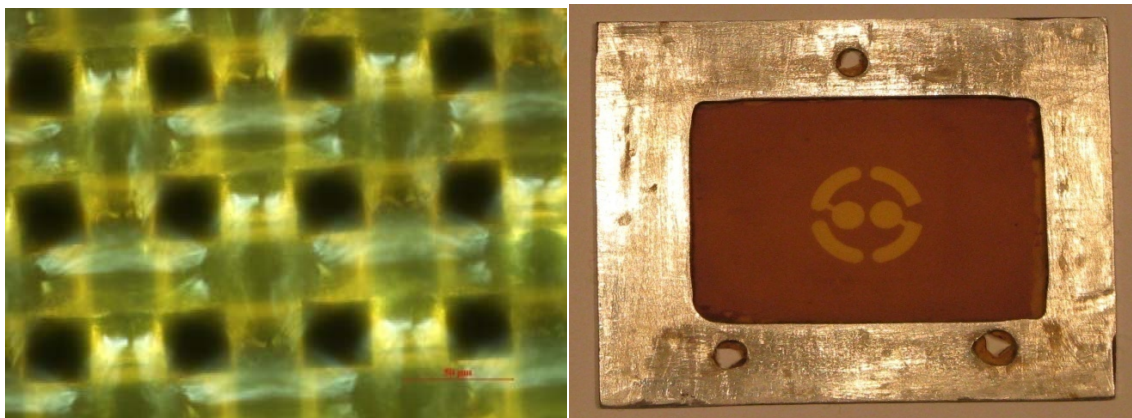


Abb. 13: Bild der Maschenweite des Segeltuchs und der Maske für das Siebdruckverfahren.

Beim Aufbringen der kreisförmigen Elektroden wird die Goldpaste mit Hilfe einer Rakel regelmäßig durch die freien Poren des Siebes hindurch auf das Quarzsubstrat aufgetragen. Anschließend lässt man die beschichteten Quarze ca. 2 Stunden bei 400°C im Ofen, um organische Anteile der Goldpaste zu oxidieren. In Abb. 14 ist das Siebdruckverfahren dargestellt.

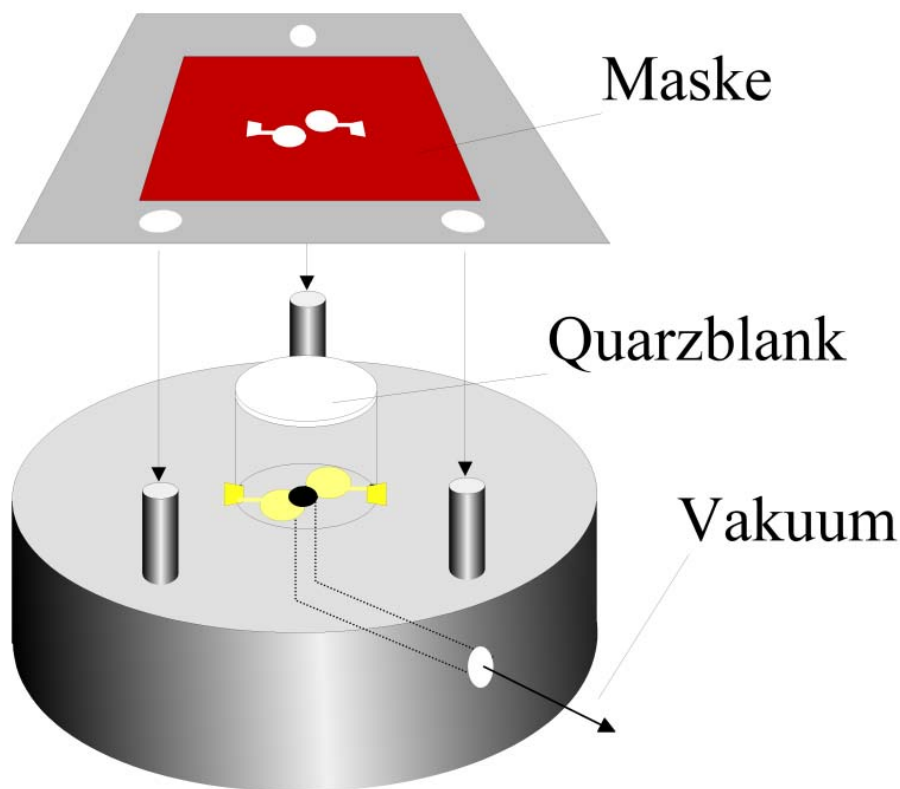


Abb. 14: Darstellung des Siebdruckverfahrens für die Herstellung von Goldelektroden: Durch das Sieb wird die Goldpaste auf das Quarzplättchen aufgebracht. Der Quarz wird durch angelegtes Vakuum auf dem Teflonblock fixiert.

5.3 Messanordnung

Ein Überblick über die komplette Messapparatur für Gasphasen - Messungen ist in Abb. 16 gezeigt. Mittels Gasflussregler werden definierte Luftmengen durch die Gaswaschflaschen mit dem jeweiligen Analyten geleitet. Die trockene Luft wird je nach Bedarf mit dem bestimmten Lösungsmittel gesättigt und über die Mischkammer in die Begasungszelle weitertransportiert, in der sich der Quarz mit der sensitive Schicht befindet. Der Schwingquarz wurde mittels Metallklammern (die auch als Kontakte zwischen den Elektroden und der Oszillatorschaltung fungieren) befestigt, so dass während der Begasung mit dem jeweiligen Analyten oder bei Spülung des Sensors mit trockener Luft beide Seiten der Messelektrode leicht zugänglich sind. Die zum Auslesen der Frequenz benötigte Oszillatorschaltung sowie die Gaswaschflaschen

für die verschiedenen Phosphorsäureester wurden eigens im Labor hergestellt. In Abb. 15 sind die Bauteile der Gasmesszelle, bestehend aus Abdeckzylinder und dem Bodenblock der Messzelle mit eingesetztem Schwingquarz abgebildet. Die Begasungszelle besteht aus einem schwarzen Zylinder, bei dem auf der oberen Seite ein Anschluss für die Gaszuleitung eingebaut ist. Der Zylinder steht auf einem Bodenblock, der aus Schaltung und Schwingquarz – Halterung besteht. Er wird über Schraubenanschlüsse mit dem Boden befestigt.^{49, 50}

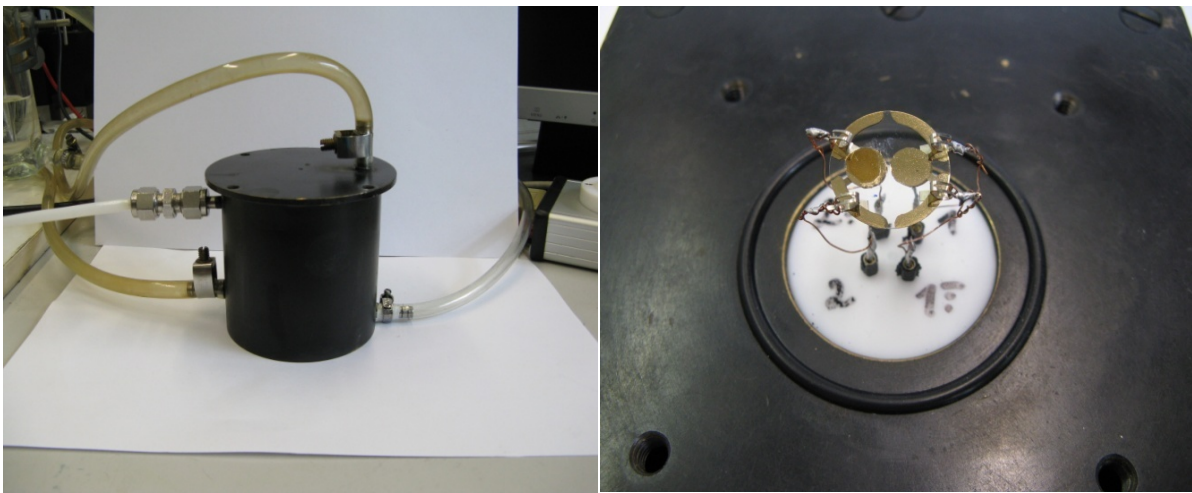


Abb. 15: Bauteile der Gasmesszelle. Bilder des Abdeckzylinders, der thermostatisiert ist und des Bodenblocks, der aus einer Elektroneinheit und den Schwingquarz – Anschlüssen besteht.

Die gesamte Messapparatur wird thermostatisiert, um die Umgebungseinflüsse zu minimieren. Um die Luftfeuchtigkeit konstant zu halten, wird die zugeführte Luft, bevor sie zu den Gaswaschflaschen kommt, über eine Trockensäule mit Silicagel geleitet. In der praktischen Anwendung ist jedoch die Luft auch nach der Trockensäule nicht immer wasserfrei, weshalb die Messung mit einem Feuchtefühler überwacht wird. Die Stromversorgung für die Oszillatorschaltung erfolgt über das Netzgerät (12 V Gleichstrom und 60 mA). Die Oszillatorschaltung selbst ist mit dem Schwingquarz in der Gaskammer und mit dem Frequenzzähler verbunden. Das Signal von dem Frequenzzähler wird an den Computer transferiert in dem die Frequenzantwort mit Hilfe einer Software (WinsensXP) gespeichert wird.

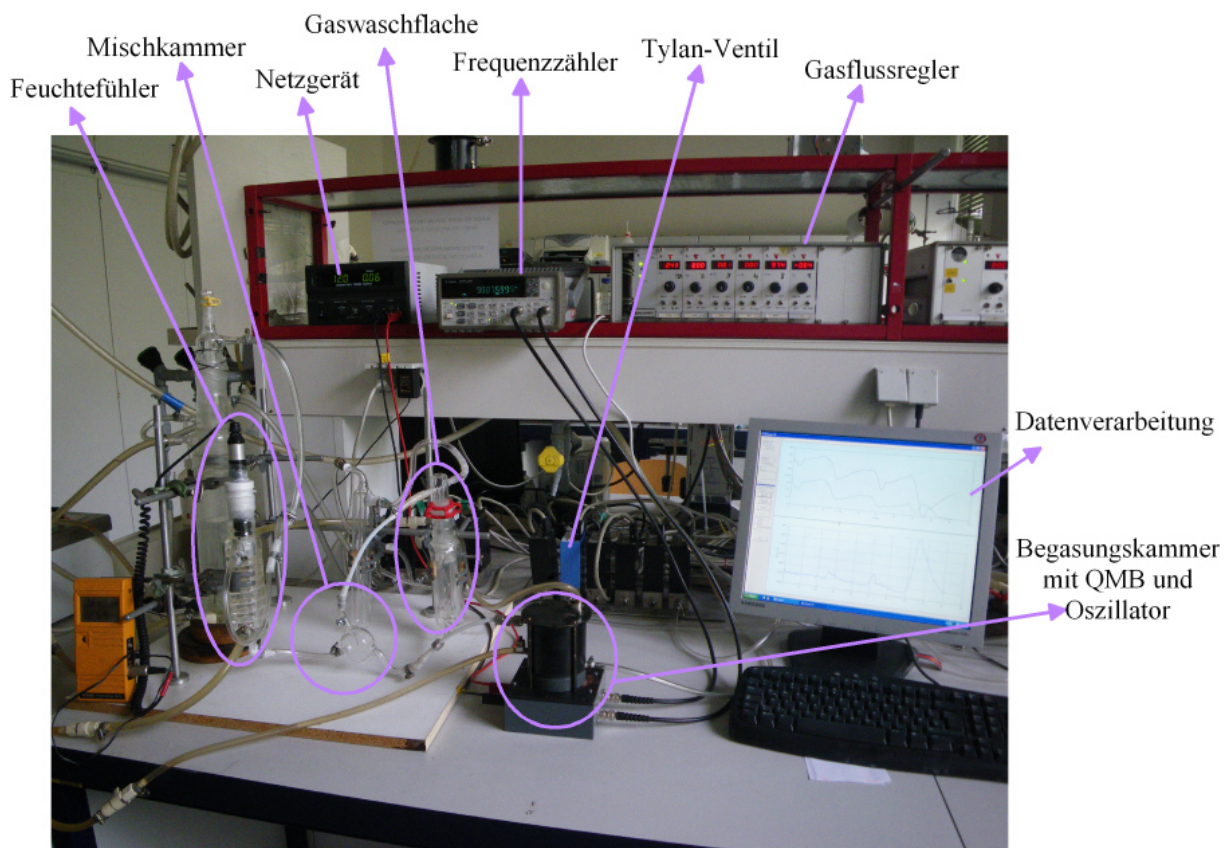


Abb. 16: Mess – Setup für Gasphasen - Messungen. Es besteht aus einer Begasungskammer, in der sich der Schwingquarz befindet, einem Gasflusskontroller der über die Ventile die Gaszufuhr zur Messkammer kontrolliert, den Gaswaschflaschen in denen sich der Analyt befindet, der Mischkammer, der Oszillatorschaltung, einem Netzgerät für die Spannungsversorgung, dem Frequenzzähler und dem Rechner mit Software zur Datenbearbeitung.

6. ELEKTRODENBESCHICHTUNG

6.1 Polyurethan

Die Erzeugung der sensitiven Schicht für die Beschichtung der Goldelektroden wird je nach Aufgabenstellung individuell an die jeweilige Problematik angepasst. Die Polymere werden unter Berücksichtigung der Struktur des Analyten und der Art des molekularen Prägen ausgewählt. Polyurethane gehören auf Grund ihrer hohen Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen als auch wegen ihrer hohen Stabilität gegen alkalische und saure Verseifungen zu einer Reihe von Polymeren, die für die Oberflächenprägung mit Bioanalyten als auch Bulk – Prägung mit Analytmolekülen sehr gut geeignet sind. Der industrielle Einsatz von Polyurethanen ist weit verbreitet und reicht von Weichschaumstoffprodukten (Matratze, Möbel, Verpackungen) bis zur Herstellung von Hartschaumstoffen (z.B. für Isolierungen).

Zum ersten Mal wurden Polyurethane 1937 von Otto Bayer und seinem Mitarbeiter synthetisiert. Es gibt zwei Möglichkeiten, Polyurethane herzustellen. Die erste Variante ist die Polyadditionsreaktion, sie verläuft als Addition der Hydroxylgruppen an Isocyanatgruppen zu Urethangruppen. Als zweite Möglichkeit kommt Polykondensation in Frage, wie bei der Amidbildung aus Carboxyl – und Isocyanatgruppen. Für die Polyadditionsreaktion werden als Monomerkomponente vor allem aromatische Verbindungen verwendet so dass für den Analyten genügend geeignete Bindungsstellen zur Verfügung stehen.⁵¹ Industriell gefertigte Polyurethane werden sehr oft aus Diphenylmethan 4, 4' diisocyanat (MDI) oder Toluendiisocyanat (TDI) und aus Diolen beziehungsweise aus Polyolen hergestellt.^{51, 52} Die am meisten verwendeten Alkoholkomponenten für die technisch hergestellten Polyurethane sind oft selbst Polymere wie zum Beispiel Polypropylenglycole (PPG) oder Polyethylenglykole (PEG). Technisches Diphenylmethandiisocyanat ist eine Mischung die aus 30% bis 80% MDI und Homologen mit 3, 4 oder mehreren Phenylgruppen besteht. In dieser Arbeit wurde MDI zur Herstellung von Polyurethan verwendet, ein Gemisch das aus 70% Diisocyanat und 30% Triisocyanat besteht. Diese Isocyanatkomponente wurden ausgewählt um die gewünschte Quervernetzung zu

ermöglichen. Das reaktive Poly(4 – vinylphenol) wurde, als zusätzliche Vernetzer verwendet. Um eine weitere hohe Vernetzung des Polymers zu erreichen wurde Phloroglucin hinzugefügt. Da es drei funktionelle OH – Gruppen besitzt fungiert es als Quervernetzter zwischen der Vielzahl von Polymerketten. Somit spielt die zugegebene Menge an Quervernetzter eine entscheidende Rolle für die Starrheit, Rigidität und Härte des Polymers. Zu dem Polymer wurde Porogen zugemischt, um bessere Porosität zu erzielen. Vor der Polymerisation des Polyurethans werden die Monomere und Analytmoleküle zusammengemischt. Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran verwendet. In Abb. 17 sind die Monomere des Polyurethans und der Quervernetzter (in dem Fall Phloroglucin) sowie der dazu gehörigen Polyadditionsmechanismus dargestellt.

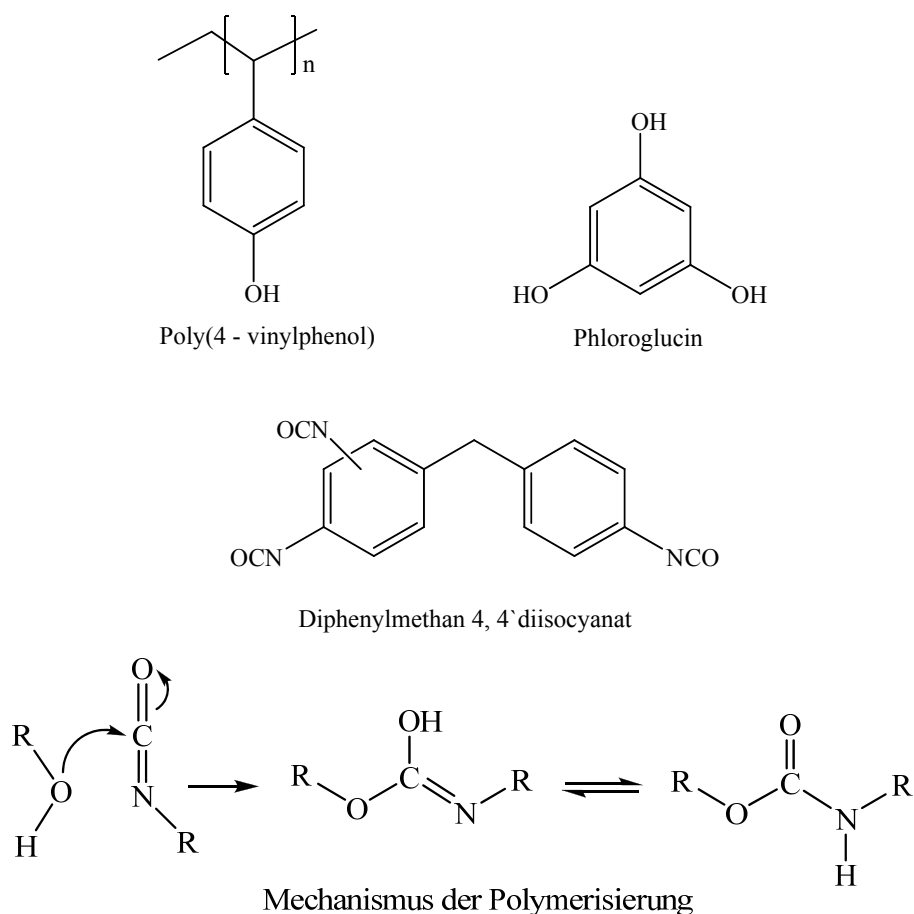


Abb. 17: Monomere des Polyurethans und der Polyadditionsmechanismus. Phloroglucin wird als Quervernetzter zugemischt. Die genaue Menge an einzelnen Komponenten wurde je nach Bedarf und Einsatzgebiet variiert. Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran zugesetzt.

6.2 Polymerisationsparameter

Der Polymerisationsverlauf von Polyurethan wurde mittels FT –IR verfolgt, um den Gelpunkt der Polymerisationsreaktion anhand der IR- Isocyanatbande zu bestimmen.⁵³ Zu diesem Zweck wurden während der Vorpolymerisierung in regelmäßigen Abständen Proben entnommen, auf eine ATR Messzelle auftragen und die Absorption gemessen. Man konnte die Abnahme der Intensität der Isocyanatbande und den Ablauf der Polymerisation bei 2260 cm^{-1} beobachten. In Abb. 18 sind die IR – Spektren der Monomerkomponenten zu unterschiedlichen Vorpolymerisierungszeiten dargestellt. Man erkennt in dem aufgenommenen IR - Spektrum außer der Isocyanatbande auch die asymmetrische Streckschwingung der CH_3 – Gruppe bei 2967 cm^{-1} und die breite OH – Bande deren Maximum bei 3327 cm^{-1} liegt.

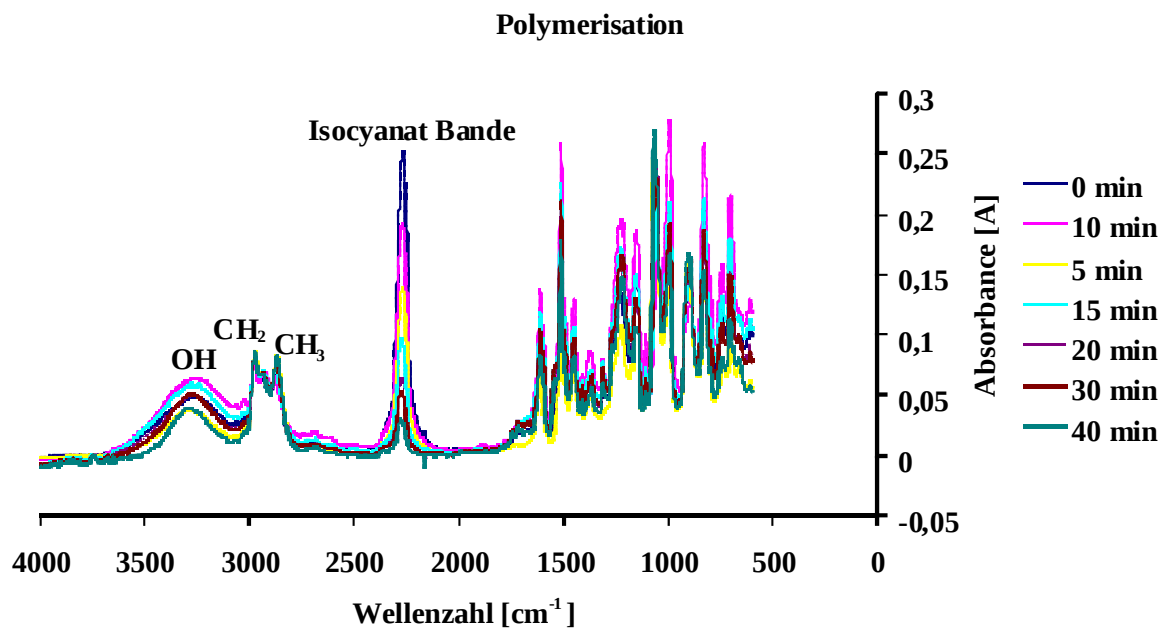


Abb. 18: IR-Spektren des Prepolymerisats in Abhängigkeit der Polymerisationszeit.

Abb. 19 zeigt die IR – Bande bei 2263 cm^{-1} die bei verschiedenen Zeiten der Vorpolymerisierung gemessen wurden. Man kann deutlich erkennen, dass die Isocyanatbande mit der Zeit abnimmt.

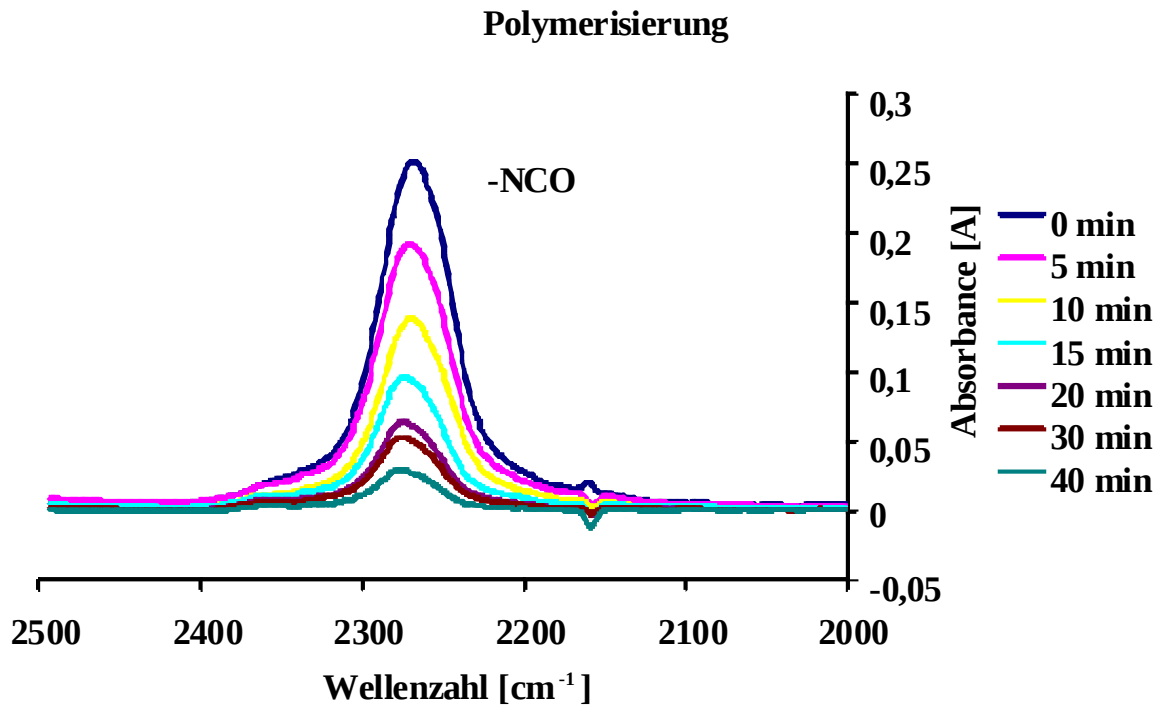


Abb. 19: Spektrum der Isocyanatbande bei verschiedenen Zeiten des Vorpolymerisierens. Die deutliche Abnahme der Isocyanatbande mit der Zeit zur Gelpunktsbestimmung.

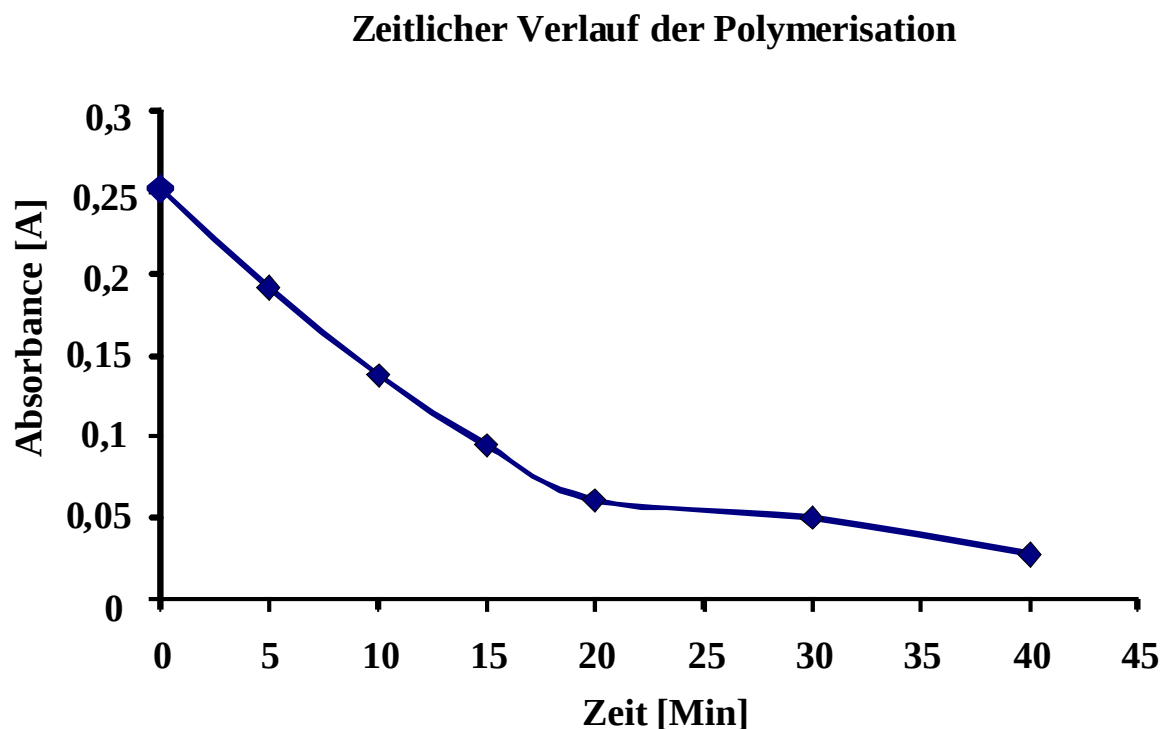


Abb. 20: Zeitlicher Verlauf der Absorptionsabnahme der Isocyanatbande. In dieser Kurve kann man sehr gut erkennen, wie nach 20 Minuten Polymerisationsreaktion der Gelpunkt erreicht wird.

In Abb. 20 ist die Absorbance der Isocyanatbande gegen die Zeit aufgetragen. Hier kann man die schnelle Intensitätsabnahme der IR – Bande bei 2263cm^{-1} schon nach 20 Minuten erkennen. Mit der Intensitätsabnahme, nimmt auch die Konzentration der freien Isocyanatgruppen ab und die Polymerisationsreaktion wird nach der Umsetzung der –NCO Gruppen nach 20 Minuten abgeschlossen. Diese IR – Befunde sind mit dem Gelpunkt korreliert. Sobald der Gelpunkt erreicht ist, wurde die Lösung entsprechend mit wasserfreiem THF verdünnt.

6.3 Generierung der sensitiven Schicht

Die optimalen Polymerisationsbedingungen sind ausschlaggebend für die Herstellung einheitlicher Polymerschichten. Die sensitiven Schichten werden mit Hilfe des molekularen Prägens generiert, indem man das Templatmolekül zum Präpolymer beimischt. Das entsprechend verdünnte Präpolymer wurde in Form einer homogenen Schicht auf das Quarzplättchen aufgebracht. Das Auftragen der vorpolymerisierten Lösung auf die Goldelektroden erfolgt mittels Spin – Coating. In dem Verfahren wurde ein bestimmtes Volumen an Polymerisat mit Hilfe der Pipette während des Spinnens mit definierter Drehzahl auf die Goldelektrode aufgetragen. Dadurch entsteht eine homogene Massenverteilung des Polymers auf der Oberfläche des Quarzes und das überschüssige Material wird weggeschleudert. Das Lösungsmittel verdampft sehr rasch und zurück bleibt eine homogene Schicht. Auf diese Weise hergestellte sensitive Schichten wurden über Nacht je nach Bedarf entweder bei Raumtemperatur oder bei höheren Temperaturen belassen, so dass die endgültige Aushärtung des Copolymers erfolgt. Dieses Spin – Coating Verfahren ist in Abb. 21 dargestellt.

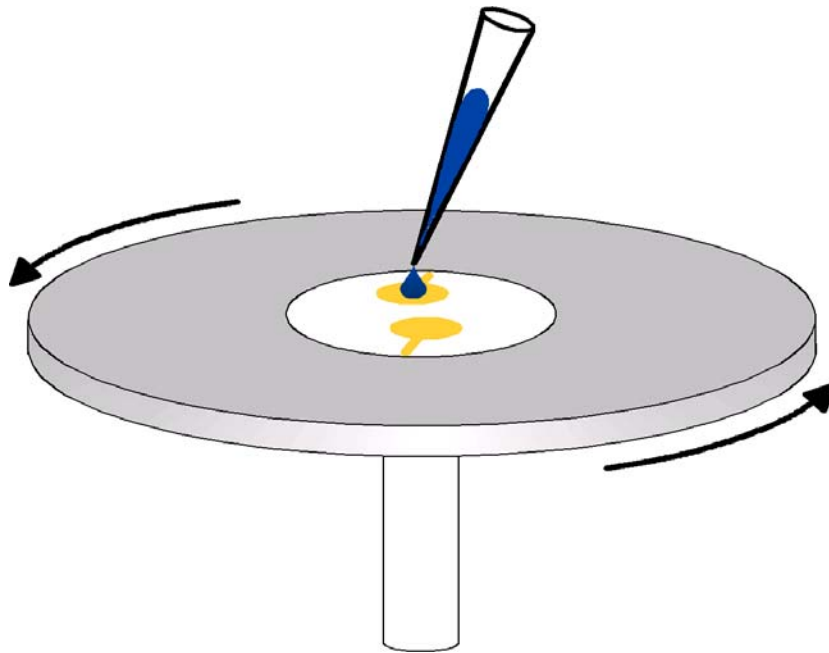


Abb. 21: Schematische Darstellung des Spin – Coating Verfahren beim Prägeprozess. Das Quarzplättchen wurde mit voreingestellter Drehzahl (2500 rpm) rotiert. Die Schicht wurde innerhalb der Goldelektrode einheitlich verteilt so dass eine homogene Schicht zurück bleibt.

Nach der Beschichtung der Elektroden mit der sensitiven Schicht wurde die Schichtdicke mittels Rasterkraftmikroskop bestimmt (Abb. 22). Die Dicke der Schicht ist von einer ganzen Reihe von Parametern abhängig. Vor allem die Verdünnung des Präpolymes, das zur Beschichtung verwendet wurde und auch die Rotationsgeschwindigkeit des Spinners haben die größten Einflüsse auf die Schichtdicke. Zu diesem Zweck wurde ein Kratzer mit einem Messer in die Schicht vorgenommen und mit AFM das Tiefenprofil bestimmt. In Abb. 23 ist die Auswertung der Schichtdicke eines Polyurethans abgebildet und sie beträgt 140 nm.

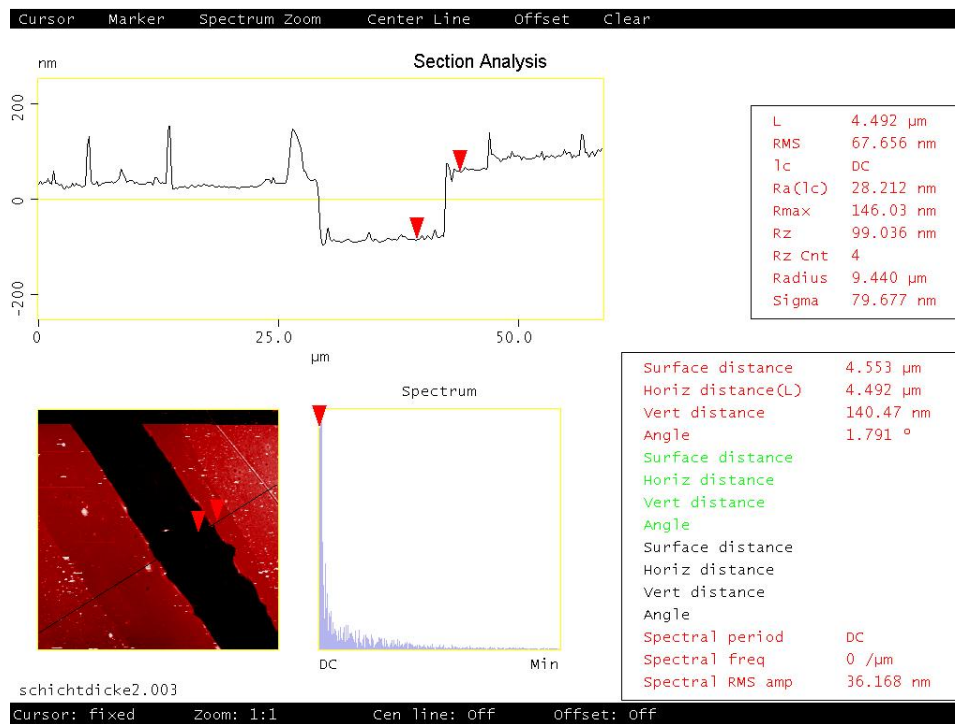


Abb. 22: Sektionsanalyse zur Schichtdickenbestimmung einer Polyurethan Schicht mittels AFM mit Tiefenprofil des Kratzers.

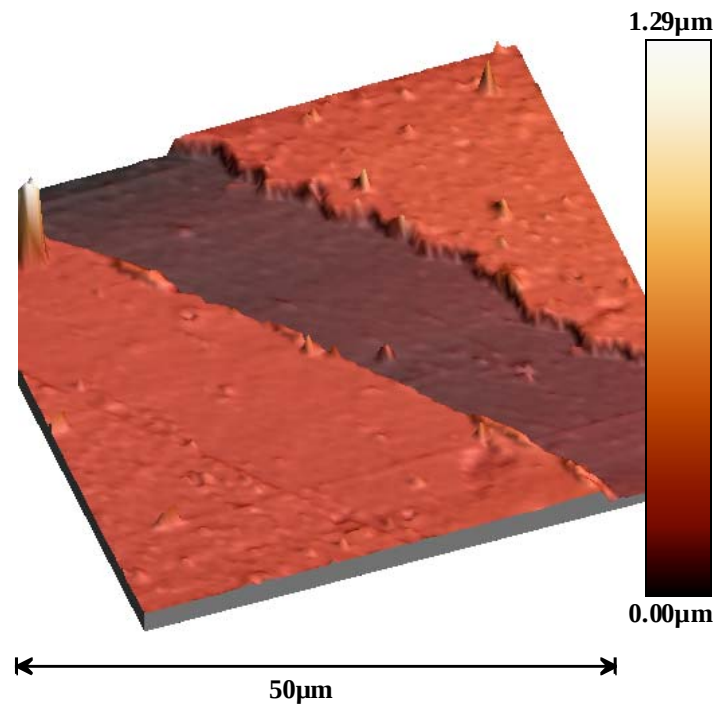


Abb. 23: Auswertung der Schichtdicke.

Unabhängig von der Zusammensetzung des Polymers und der Dicke der sensitiven Schicht beobachtet man Einschwingverhalten des beschichteten Quarzes in der Gasphase. Bei der Gasphasemessung wo das Medium hauptsächlich aus trockener Luft und dem interessierenden Analyten besteht, wurde der Sensor vor der eigentlichen Messung eine Weile der Luft ausgesetzt. Innerhalb der Anfangseinschwingphase kommt es zur Verdunstung sowohl des restlichen Lösungsmittels als auch der aus der Luft kondensierten Wasser - Moleküle aus der Schicht, was zu einer Abnahme der Masse und dem Anstieg der Frequenz führt. Dieses Verhalten ist in Abb. 24 dargestellt.

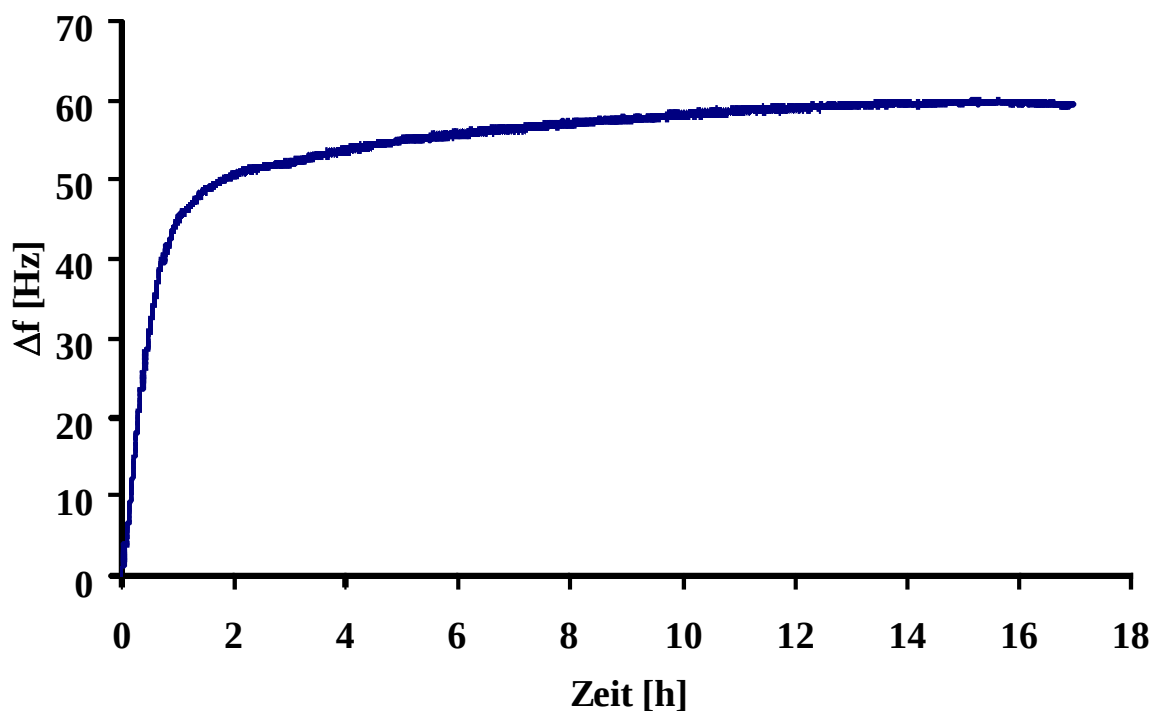


Abb. 24: Darstellung der Differenzkurve des QMB – Sensors der an Luft eingeschwungen wurde, um die konstante Basislinie zu erreichen. Polyurethan wurde hier als sensitiver Schicht verwendet. Das der selektiven Schicht zugegebene Porogen war in diesem Fall Diphenylmethan (10 w%). Die Schichtdicke beträgt in Summe 100 nm, wobei beide Seiten der Goldelektrode mit jeweils 50 nm beschichtet wurden. Die gesamte Gasmischapparatur wurde während der Messung auf 24°C thermostatisiert um Temperatureinflüsse aus der Umgebung zu reduzieren.

7. MOLEKULARES PRÄGEN MIT POROGENEN

Der Schwerpunkt bei der Anwendung der sensitiven Schicht für Molekulare Erkennung lag in der Erzeugung einer selektiven, bulk-geprägten Polymerschicht mit guter Zugänglichkeit zu den Kavitäten für den Analyten. So wurden im Hinblick auf die Anforderungen an den Polymerfilm Polymere mit verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt. Es wurde bei der Erzeugung der Schicht vor allem das Porogen variiert. Für die Versuche wurden jeweils Diphenylmethan, Fulleren oder Pyren verwendet. Durch die Zugabe von Porogen wurde die Summe der Hohlräume in der Struktur der sensitiven Schicht erhöht, was zu einer gleichzeitigen Verbesserung der Zugänglichkeit zu den Kavitäten führt.

7.1 Fullerene

Als Fullerene bezeichnet man sphärische Moleküle, die aus Kohlenstoffatomen bestehen.⁵⁴ Sie können als kohlenstoffhaltige Nanopartikel vorliegen und sind in festem Zustand meist ein braun – schwarzes Pulver mit metallischem Glanz. Fullerene sind in Wasser fast unlöslich aber lösen sich in manchen organischen Lösungsmittel. In der Tabelle 4 befinden sich Lösungsmittel in denen Fullerene (C_{60}) löslich sind. Die Löslichkeit ist in mg/mL gegeben einem Wert, der die ungefähre Sättigungskonzentrationen an C_{60} im jeweiligen organischen Lösungsmittel angibt.⁵⁵ Fullerene werden synthetisch hergestellt und daher ist ihre Struktur klar definiert wie zum Beispiel Buckminster-Fulleren das aus 60 Kohlenstoffatomen aufgebaut ist. C_{60} und C_{70} gehören zu den Fullerenen die in Fulgurit und Shungit natürlich vorkommen. Zu den weltbekannten und stabilsten Fullerenen gehören die mit folgender Zusammensetzung C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{90} und C_{94} . Das bekannteste und am meisten erforschte Fulleren ist C_{60} . Seine Symmetrie ist die eines Ikosaeders. Der sich darin befindliche Hohlraum hat einen Durchmesser von 0.7 nm. In diesem können sich Metall- und Nichtmetallatome einlagern. In Abb. 25 ist die Struktur von C_{60} dargestellt und einzelne Fullerenkristalle die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Tabelle 4: Löslichkeit von Buckminster-Fulleren aus 60 Kohlenstoffatomen in unterschiedlichen Lösungsmitteln gegeben in mg /mL.⁵⁵

Lösungsmittel	Löslichkeit von C ₆₀ in jeweiligen Lösungsmittel [mg/mL]
1-Chlornaphthalin	51
1-Methylnaphthalin	33
1,2-Dichlorbenzol	24
1,2,4-Trimethylbenzol	18
Kohlenstoffdisulfid	8
Toluol	3
Benzol	1.5
Chloroform	0.25
N - Hexan	0.046
Tetrahydrofuran	0.006
Acetonitril	0.004
Methanol	0.00004
Wasser	$1.3 \cdot 10^{-11}$

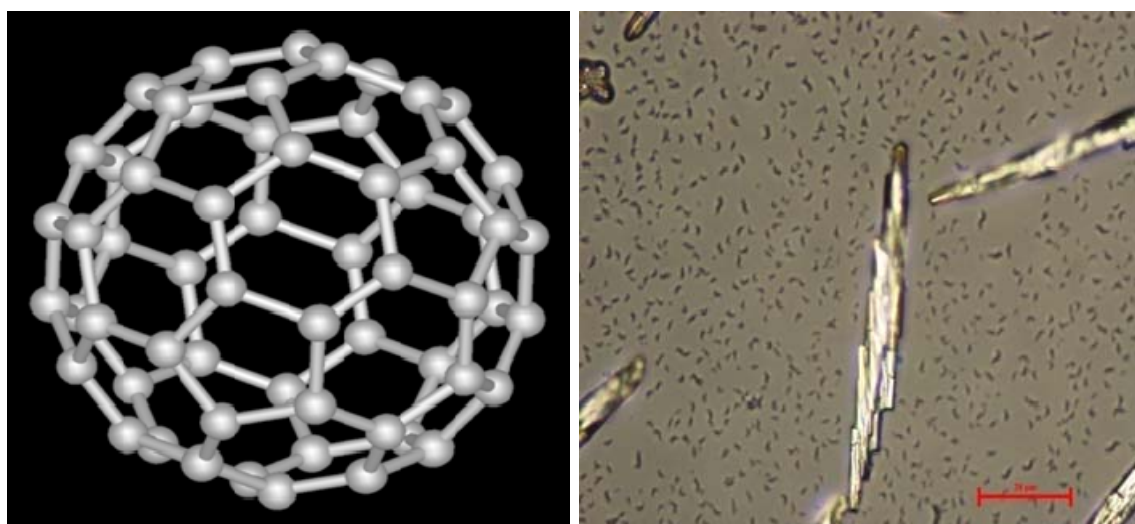


Abb. 25: Darstellung der Struktur von C₆₀ (links) und Betrachtung der einzelnen Fullerenkristalle mittels Fluoreszenzmikroskop.⁵⁴

Fullerene die als Porogen für die sensitive Schicht verwendet werden, löst man zuerst in ca. 1 mg/mL Toluol. Von der Lösung wurde ein UV – Vis Spektrum aufgenommen, das in Abb. 27 dargestellt ist. Danach wurde eine entsprechende Menge von der Lösung zu den Monomeren, die in THF gelöst sind zugesetzt. Bei Zugabe von höheren Konzentrationen an Fulleren beobachtet man ein Ausfallen des Fulleren bei der eingesetzten Menge stellt dies kein Problem dar. Daraufhin wurden mittels Bulk - Prägung mit Fulleren als Porogen, ein paar Glassplättchen beschichtet. Jeweils 160 μ L des Präpolymers wurden in einem Spin – Coating Verfahren auf die Glasplättchen aufgetragen und bei einer Drehzahl von 2500 rpm ca. 2 min gespinnt. Als nächstes wurden die Glasplättchen mittels UV – Vis Spektroskopie vermessen (Abb. 26). Die Hälfte der Glasplättchen wurde für 30 Minuten in Toluol eingetaucht und die andere Hälfte der Plättchen wurde für 27 Stunden bei 70°C in den Trockenschrank gelegt. Anschließend wurden die Glasplättchen erneut mittels UV – Vis Spektroskopie vermessen und die Spektren aufgenommen (Abb. 26).

Nach der Aufnahme des UV-Vis Spektrums von Fulleren in Toluol wurde der Extinktionskoeffizient von Fulleren mittels Lambert-Beerschen Gesetzes bestimmt:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d = \log \frac{I_o}{I} \quad \text{Gl.11}$$

$$I = I_o \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad \text{Gl.12}$$

Umformen der Gleichung 12 ergibt:

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d} \quad \text{Gl.13}$$

mit

I_o ... Intensität des einfallenden (eingestrahnten) Lichtes

I ... Intensität des transmittierten Lichtes

E ... Extinktion

ε ... molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

c ... Konzentration der Lösung in der Messküvette

d ... Schichtdicke der Messküvette

Die übliche Einheit des Extinktionskoeffizienten ist $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Die Konzentration von Fullerenen in Toluol beträgt 1mg/mL und damit:

$$M(C_{60}) = 720,64 \text{ g/mol}$$

$$c = 1 \text{ mg/mL} = 1 \text{ g/L}$$

$$d = 0,1 \text{ cm}$$

$$E = 1,5 \text{ (abgelesen aus dem Spektrum im Abb. 27)}$$

Die Konzentration von Fulleren (C_{60}) wurde ausgerechnet durch:

$$c(c_{60}) = \frac{1 \text{ g} \cdot L^{-1}}{720,64 \text{ g} \cdot mol^{-1}} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \text{Gl.14}$$

Durch Einsetzen der Werte in Gleichung 13 wurde der Extinktionskoeffizient berechnet:

$$\varepsilon = \frac{1,275}{1,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 0,1 \text{ cm}} = 9173 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \text{Gl.15}$$

Um die Reinheit von Stoffen in Lösungen untersuchen zu können, wird die Extinktion bei einzelnen Lichtwellenlängen gemessen.

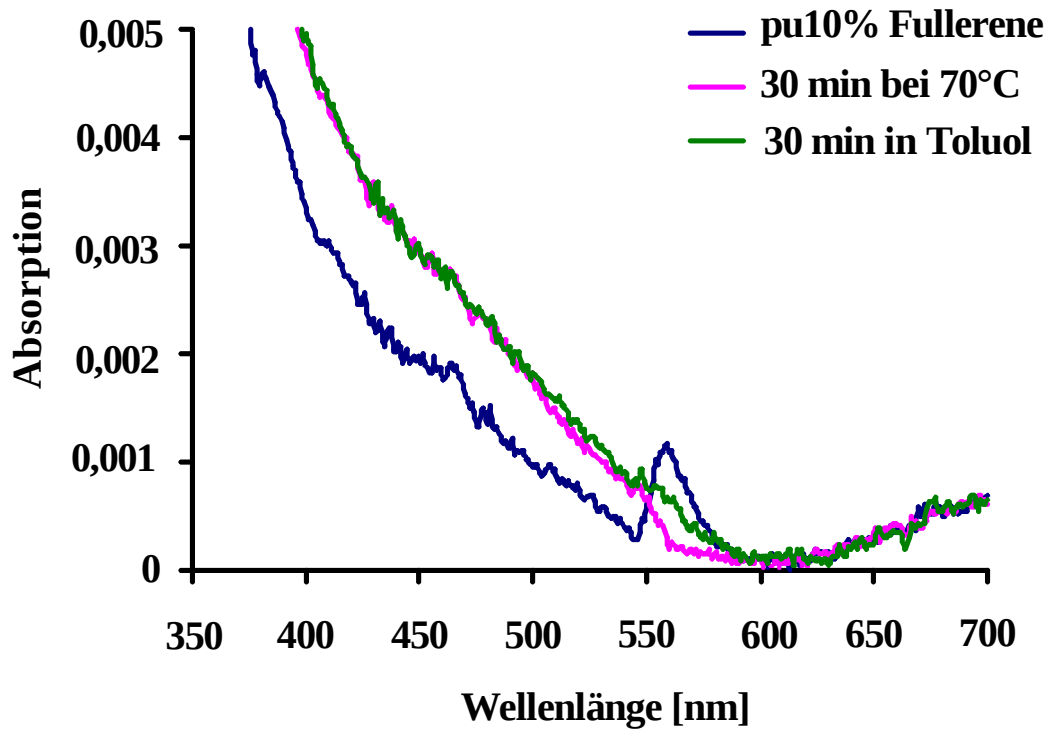


Abb. 26: UV-Vis Spektrum von Polyurethan mit 10 w% Fulleren (dunkel blau), nach 24 Stunden bei 70°C (rosa) und nach 30 min Waschen in Toluol (grün).

Man kann aus dem UV – Vis Spektrum in Abb. 27 erkennen, dass sich das Absorptionsmaximum von Fulleren im sichtbaren Bereich bei ca. 560 nm befindet.

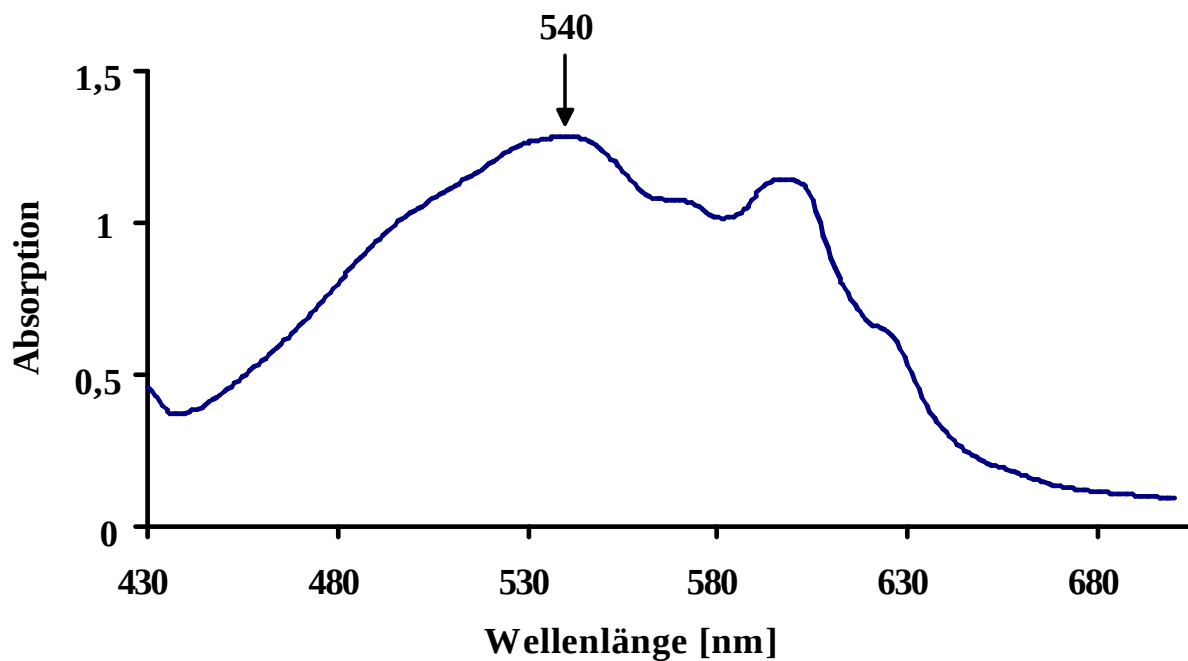


Abb. 27: UV-Vis Spektrum von 1mg/ml Fullerene im Toluol.

In Abb. 26 sind Spektren von den Glasplättchen dargestellt, die mittels UV-Vis Spektroskopie gemessen wurden. Das mit Polyurethan beschichtete Glasplättchen, welches einen Anteil von 10 w% Fulleren enthält, ist mit dunkelblauer Farbe markiert. Das rosa Spektrum stammt vom Glasplättchen, das 30 Minuten mit Toluol behandelt wurde. Das grüne Spektrum zeigt Plättchen, welche 24 Stunde im Trockenschrank bei 70°C lagen. Bei ungefähr 560 nm sieht man bei unbehandelten Glasplättchen einen Fullerenpeak, der weder bei den mit Toluol noch bei den mit 70°C behandelten Proben aufscheint. Daraus kann man schließen, dass sich die Fullerene nicht mehr im Polymer befinden und sich dadurch die Porosität der sensitiven Schicht verbessert hat.

7.2 Einsatz von Diphenylmethan als Porogen

Diphenylmethan gehört zur Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ist eine organische Verbindung. Der Aufbau entspricht dem des Methans, wobei zwei Wasserstoffatome durch Phenylgruppen zu ersetzen sind. Diese Struktur ist die Ausgangsbasis für Diphenylmethane, die wiederum als Basis für Farbstoffe oder Arzneien dienen.

In dieser Arbeit wurde bei der Herstellung von Polyurethan für die sensitive Schicht 10 w% an Diphenylmethan als Porogen zugegeben. Es wurde zusammen mit Monomeren und Templatmolekülen im Tetrahydrofuran gelöst und dann im Wasserbad bei 80°C erhitzt bis der Gelpunkt erreicht wird. Danach beschichtet man mit dem Präpolymer die Goldelektroden auf dem Schwingquarz. Der so gefertigte Quarz wurde für ca. 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen und am nächsten Tag weiter bearbeitet.

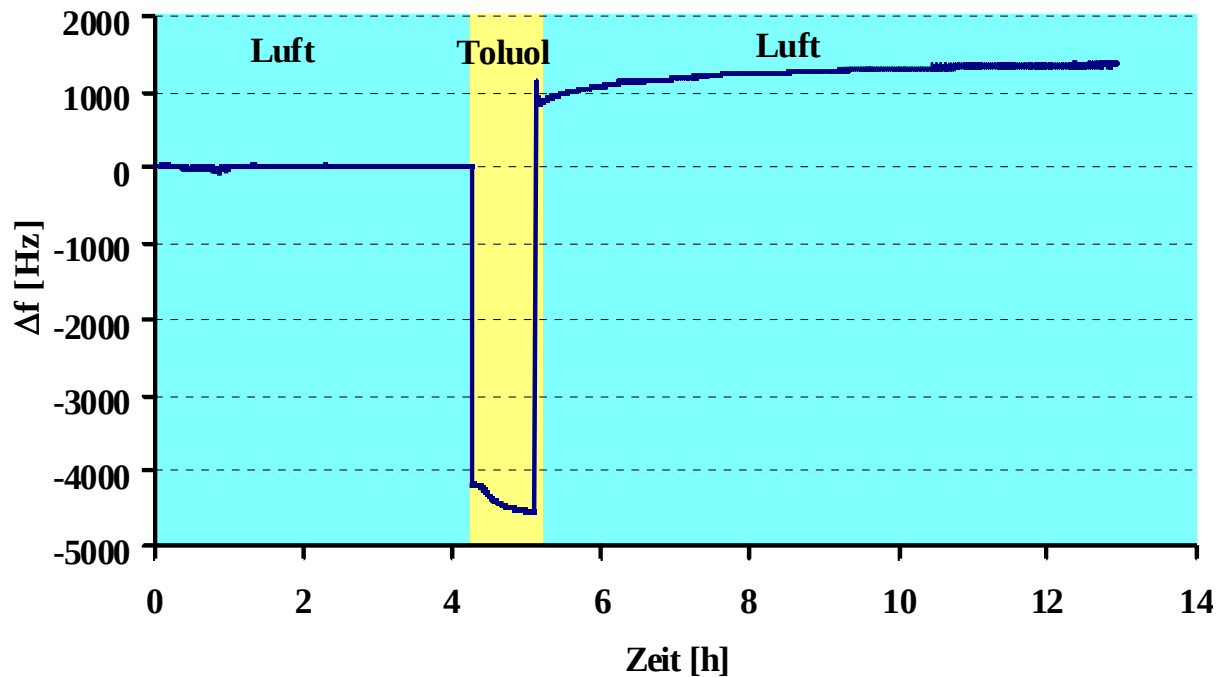


Abb. 28: QMB - Messung mit einer Polyurethanschicht die 10 w% Diphenylmethan enthält. Zuerst wurde die Frequenz in der Luft gemessen. Danach wurde der Schwingquarz in Toluol getaucht, um das Porogen - in dem Fall das Diphenylmethan - herauszulösen und anschließend wurde wieder in der Luft gemessen.

Die Frequenzkurve (Abb. 28) zeigt das Herauslösen von Porogen aus der sensitiven Schicht. Der Sensor wurde zuerst in der Luft einschwingen gelassen und dann für eine Stunde in Toluol eingetaucht um das Porogen aus der Polymerschicht zu lösen. Dadurch wurde die Porosität der selektiven Schicht erhöht und damit auch die Zugänglichkeit zu den Kavitäten verbessert. Anschließend wurde wieder in der Luft gemessen, um das restliche Lösungsmittel zu entfernen. Die Schichtdicke entspricht in dem Fall 14 kHz. Nach einer Stunde in Toluol beobachtet man eine Änderung der Schichtdicke um 1300 Hz. Das wiederum entspricht der Massedifferenz von 9,5%. Da dies etwa den 10 w% an eingesetztem Porogen entspricht, kann man davon ausgehen, dass die Änderung der Frequenz auf das Herauslösen des Diphenylmethans zurückzuführen ist.

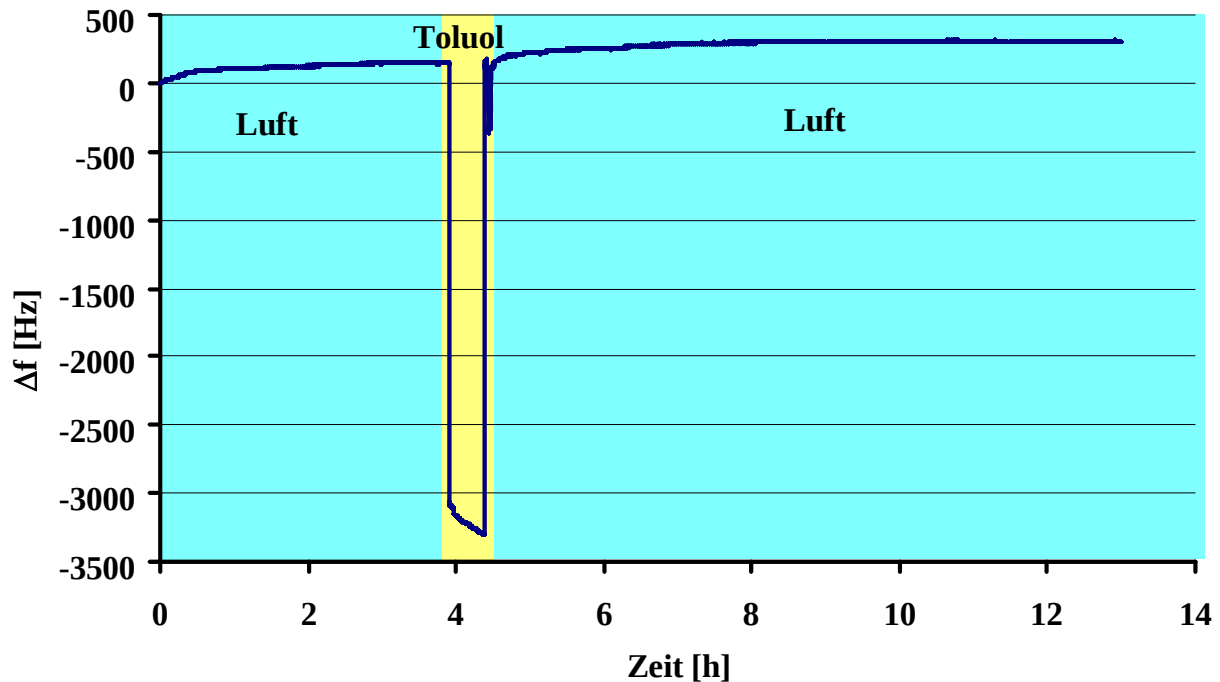


Abb. 29: Darstellung der QMB - Messung mit einer Polyurethanschicht ohne Porogen. Zuerst wurde die Frequenz in der Luft gemessen. Danach wurde der Schwingquarz in Toluol getaucht und anschließend wurde wieder in der Luft gemessen.

In Abb. 29 ist die QMB - Messung mit einer Polyurethanschicht ohne Porogen gezeigt. Die Messung wurde genauso wie die in Abb. 28 durchgeführt mit dem Unterschied, dass bei der Herstellung der sensitiven Schicht kein Diphenylmethan zugesetzt wurde. Der Sensor wurde zuerst in der Luft einschwingen gelassen und dann für ca. eine Stunde in Toluol eingetaucht. Anschließend wurde wieder in der Luft gemessen, um das restliche Toluol zu entfernen. Die Schichtdicke entspricht in dem Fall 14 kHz. Nach ca. einer Stunde in Lösungsmittel beobachtet man eine Änderung der Schichtdicke um 157 Hz. Das wiederum entspricht der Massedifferenz von 1,2%. Das bedeutet, dass ein gewisser Anteil an Monomer aus der Schicht herausgelöst wird. Der gelöste Anteil ist mit 1,2% jedoch wesentlich geringer als die 9,5%, die aus der Schicht mit Porogen herausgelöst werden.

Mit steigendem Anteil an Porogenmolekülen steigt auch die Anzahl an Poren im Polymer was zur Verbesserung der Porosität der selektiven Schicht führt und gleichzeitig auch die Sensitivität steigern sollte. Deshalb wurde in dieser Arbeit die

Analyteinlagerung der sensitivern Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Porogen untersucht. In diesem Fall wurde als Porogen Diphenylmethan verwendet.

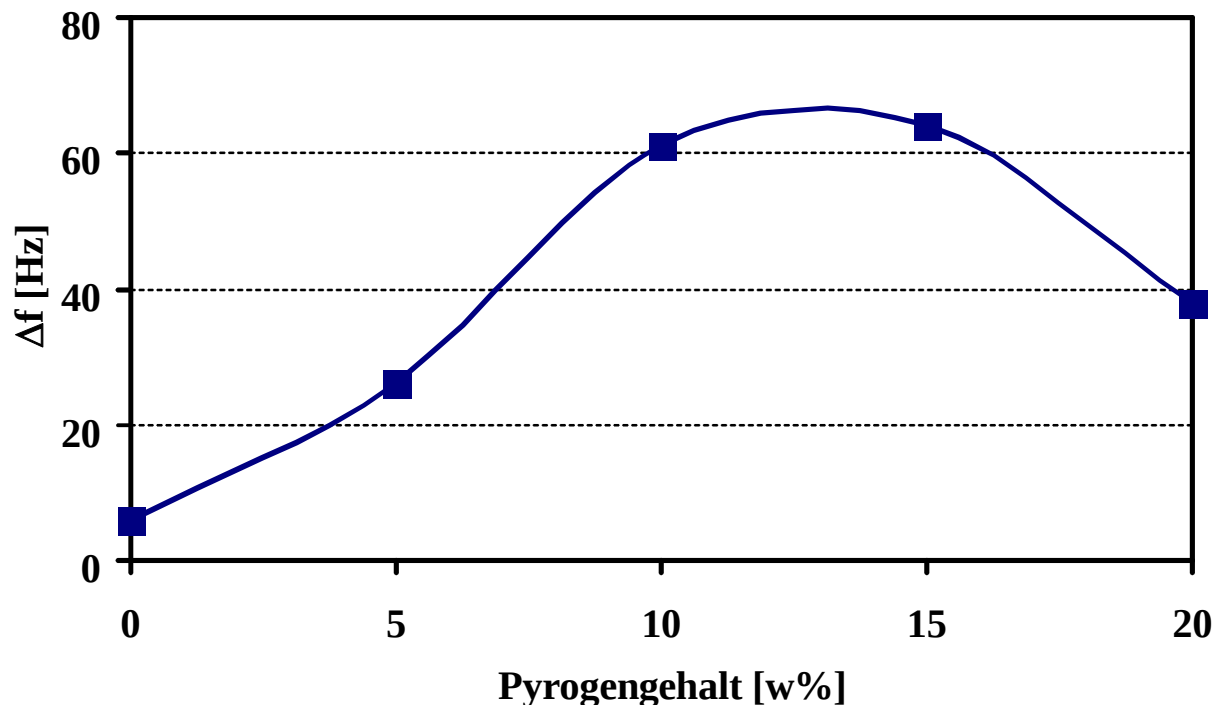


Abb. 30: Abhängigkeit der Analyteinlagerung von der eingesetzten Menge an Porogen. Gasphasen Messung bei Begasung mit 5ppm an Dimethylmethylphosphonat. Diphenylmethan wurde als Porogen verwendet und der Einsatz beträgt jeweils 0 w%, 5 w%, 10 w%, 15 w% und 20 w%. Die Schichtdicke beträgt insgesamt 100 nm (beidseitig mit jeweils 50nm beschichtet).

In Abb. 30 ist die Frequenzantwort des Sensors in Abhängigkeit von dem verwendeten Prozentsatz an Diphenylmethan dargestellt. Die 100 nm (beidseitig mit jeweils 50 nm beschichtet) dicken Schichten enthalten jeweils 0 w%, 5 w%, 10 w%, 15 w% und 20 w% Diphenylmethan als Porogen das in weiteren Verfahren herausgelöst wurde. Die Gasphasen Messungen mit so hergestellten sensitiven Schichten wurden bei Begasung mit 5 ppm an Dimethylmethylphosphonat durchgeführt. Man kann anhand der Abb. 30 erkennen, dass bis etwa 10 w% ein linearer Anstieg der Sensitivität erfolgt, der auf die steigende Porosität der Schicht zurückzuführen ist. Über einem Gehalt von etwa 10 w% kommt es zur einer Sättigung der sich eingelagerten Analyten und ab 15 w% zu einem Abfall der Sensitivität der Sensorschicht. Bei einem Gehalt an Diphenylmethan über 15 w% stellt man eine unregelmäßige Polymerisation fest, was höchst wahrscheinlich eine Auswirkung auf die Verringerung der Sensitivität hat.

8. CHEMISCHE KAMPFSTOFFE

8.1 Einführung

Durch die terroristische Bedrohung und den möglichen Missbrauch von Massenvernichtungswaffen sind chemische und biologische Kampfstoffe als reales Szenarium anzusehen. Deshalb haben die meisten Streitkräfte bereits Frühwarnsysteme entwickelt oder sind zumindest dabei sie zu entwickeln. Verschiedene Technologien werden heutzutage sowohl zum Nachweis von Kampfstoffen als auch für deren frühzeitige Erkennung eingesetzt. Ziel ist, die Identifizierung und die Expansion eines kontaminierten Bereichs festzustellen.⁶³ Seit den Terroranschlägen am 11 September 2001 auf das World Trade Center und am 7. Juli 2005 auf die Londoner U – Bahn überlegt man in für die Öffentlichkeit zugänglichen Gebäuden und in den öffentlichen Verkehrsmitteln Überwachungen und Frühwarnsysteme zu installieren.⁵⁶

Dazu gehören auch Sensoren für die schnelle Detektion und Detoxifikation – vorrichtungen, die im Falle eines Anschlages die Kampfstoffe unschädlich machen sollen.⁵⁶ Diese Warnsysteme sollen empfindlich, selektiv, flexibel, kompakt und kostengünstig sein, sodass man sie leicht für unterschiedliche Einrichtungen wie Krankenhäuser, Regierungsgebäude, U- Bahn oder Flughafen adaptieren kann. An erster Stelle stehen diese öffentlichen Gebäude, die auf Grund ihrer Größe und Bevölkerungsdichten durch terroristische Bedrohungen gefährdet sind.

8.2 Geschichte der Entwicklung der chemischen Nervenkampfstoffe

Die ersten Berichte über kriegsrische Konflikte und Verwendung von Kampfstoffen gehen zurück auf die antiken Griechen und Römer.⁵⁷ Laut dem antiken Erzähler Pausinias wurden bereits 600 v. Chr. Helleborus-Wurzeln von den Athenern benutzt um Trinkwasser-Vorräte während des Belagerungskriegs gegen die Stadt Kirrha zu vergiften.⁵⁷ Daneben wurden mit Anthrax infizierte Kadaver über die Stadtmauern katapultiert.

Der Einsatz von biologischen und chemischen Mitteln in der Kriegsführung hat sich gleichsam mit der Entwicklung der respektiven Wissenschaftszweige seit diesen ersten einfachen Anwendungen grundlegend verändert und weiter entwickelt.

Im Ersten Weltkrieg förderte der Chemiker, Fritz Haber den Einsatz von Giftgas (1915 Chlorgas, 1917 Senfgas). Im Jahre 1934 versuchte der deutsche Chemiker, Dr. Gerhard Schrader ein wirkungsvolles Insektizid zu entwickeln. Im Rahmen dessen entdeckte er 1936 die chemische Verbindung Dimethylaminocyanphosphorsäureethylester, die später unter dem Namen Tabun als Nervengift klassifiziert wurde.⁶³ Während seiner Forschungsarbeit synthetisierten Schrader und seine Mitarbeiter weitere Kampfstoffe nämlich 1938 Sarin und 1944 Soman.^{58, 59, 63} Im 2. Weltkrieg wurden diese hochtoxischen Giftgase bereits im industriellen Ausmaß produziert, kamen jedoch nicht zum Einsatz.⁶⁰

Nach Ende des 2. Weltkriegs versuchte man, die Wirkmechanismen der Nervengifte intensiv weiter zu erforschen, was im Endeffekt 1957 zur Entdeckung der giftigen Verbindung Methylphosphonsäure-O-ethyl-(diisopropylaminoethyl)-thiolester oder kurz VX führte. Ab 1987 begann man in den USA mit der Herstellung von Binärkampfstoffe zum Fertigen von VX.^{57, 63}

Im Vergleich mit konventionellen Waffen sind moderne chemische Kampfstoffe viel effektiver und schon eine geringe Menge reicht aus, um sie als Massenvernichtungswaffen einzusetzen da sie bereits in kleinsten Mengen tödlich sind (Tabelle 8). Die Letaldosis von VX auf Menschen bei Inhalation liegt bei 0.3mg/person und die bei der Aufnahme durch die Haut bei 5mg/person.⁵⁷ Man kann als Beweis für das tödliche Ausmaß von chemischen Kampfstoffen den militärischen Einsatz von Sarin und Tabun durch den Irak im Ersten Golfkrieg (1980-1988) erwähnen.^{56, 57, 63} Am Ende des Iran-Irak Krieges (1987-1988) starben tausende irakische Kurden bei dem Giftgasangriff auf die Stadt Halabdsch. Es wurden mehrere Nervenkampfstoffe benutzt wie Sarin und Tabun und es wird auch vermutet, dass VX zum Einsatz gekommen ist.^{56, 57, 61, 63}

Am 20 März 1995 wurden bei einem Terroranschlag durch die Aum Shinrikyo Sekte auf die Tokioter U – Bahn 12 Menschen getötet und Tausende weitere verletzt.⁵⁷ Es

wurde das Nervengiftgas Sarin verwendet. In der Tabelle 5 befindet sich ein Auszug von giftigen Chemikalien die auch als Kampfmittel bezeichnet werden.

Tabelle 5: Toxische Chemikalien, die als chemische Kampfstoffe betrachtet werden.⁵⁷

Chemische Bezeichnung Nervengifte	Trivialnamen	Anmerkungen
Dimethylphosphoramidocyanid-säureethylester	Tabun (GA)	Sehr große Mengen erzeugt während des Zweiten Weltkriegs; Eingesetzt im Irak-Iran Krieg
Methylfluorosphonsäure-Isopropylester	Sarin (GB)	Große Vorräte nach dem Zweitem Weltkrieg, Eingesetzt im Irak-Iran Krieg
Cyclohexylmethylphosphonfluoridat	Cyclosarin (GF)	Eingesetzt von Irak im Irak-Iran Krieg
Methylfluorosphonsäure-1,2,2-trimethylpropylester	Soman (GD)	Vorräte in UdSSR nach dem Zweitem Weltkrieg
O-Ethyl-S-2-diisopropylaminoethyl-Methylphosphonothioat	VX	Große Vorräte nach dem Zweitem Weltkrieg

Nach dem Ersten Golfkrieg und dem Vorfall 1988 im Nordirak in dem tausende iranische Soldaten und irakische Kurden durch den Einsatz von chemischen Kampfstoffen starben wurde ein internationales Abkommen zum Verbot von Entwicklung, Herstellung, Besitz und Gebrauch von chemischen Waffen (CWÜ für Chemiewaffenübereinkommen) zwischen den internationalen Staatengemeinschaften abgeschlossen.^{57, 63} Durch das Chemiewaffenübereinkommen wurde das Risiko beseitigt, dass unbekannte Mengen an chemischen Kampfstoffen produziert und gelagert werden, ohne dass die Mitgliedstaaten der Vereinten Nation davon erfahren und rechtliche Schritte einleiten können.^{56, 57} Allerdings besteht immer noch die Gefahr des Missbrauchs von Nervenkampfstoffen für terroristische Zwecke.

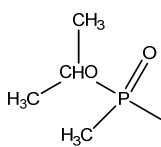
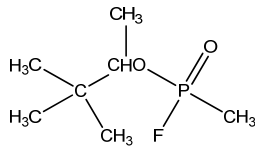
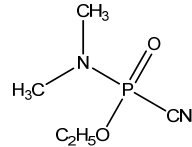
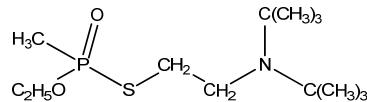
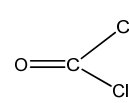
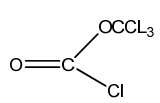
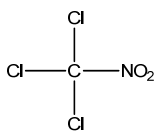
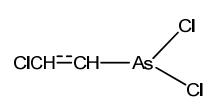
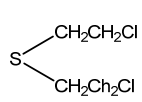
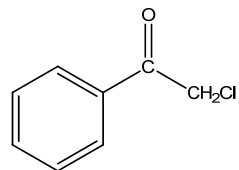
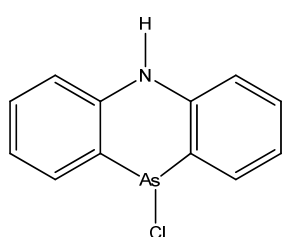
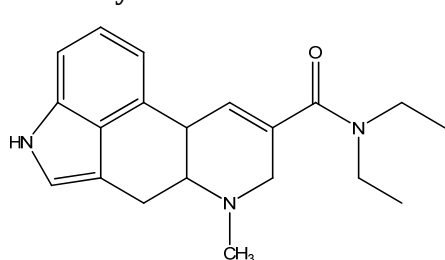
8.3 Chemie und Klassifikation der chemischen Nervengifte.

Organische Verbindungen der Phosphonsäure spielen eine wichtige Rolle in der Landwirtschaft und in biologischen Systemen durch ihr weit verbreitetes Anwendungsgebiet als Pflanzenschutzmittel sowie als Mittel zur Schädlingsbekämpfung.

Pestizide und Insektizide besitzen gemeinsame Strukturelemente wie $O = PR_1R_2X$ oder $S = PR_1R_2X$ wobei R_1 und R_2 für Alkyl -, Aryl -, Alkoxy - oder Aminogruppen und X für Elektronen ziehende Gruppen, wie Halogenide oder Mercaptogruppen stehen.⁶² Die meisten Pestizide wie z.B. das berühmte - berüchtigte Parathion, besser bekannt als E 605 gehören zu den Estern der Thiophosphorsäure ($S = P$). Andere Pestizide wie z.B. Dimethylmethylphosphonat, welches einigen chemischen Kampfstoffen ähnelt, besitzen eine Phosphorylgruppe ($O = P$).^{62, 63}

Die Organophosphate „Nervenkampfstoffe“ kann man in zwei Klassen unterteilen: die V-Reihe und G-Reihe. Zu den toxischen schwefelhaltigen phosphororganischen Verbindungen der V-Klasse gehören VX (O-Ethyl-S-2-diisopropylaminoethylmethylphosphonothioat) und VG (O,O-Diethyl-S-[2-diethylaminoethyl] thiophosphat).⁶⁴ Chemische Kampfstoffe wie Tabun (Dimethylphosphoramidocyanidsäureethylester), Sarin (Methylfluorophosphonsäureisopropylester) und Soman (Methylfluorophosphonsäure - 1,2,2-trimethylpropylester) gehören zu der G-Reihe (G: Germany). Der Nervenkampfstoff Tabun (GA) enthält eine Cyanid-Gruppe, während Sarin (GB) und Soman (GD) eine Fluorophosphat-Gruppe besitzen.⁶⁵ Die Strukturformeln einiger der oben erwähnten chemischen Kampfstoffe befindet sich in Tabelle 6.

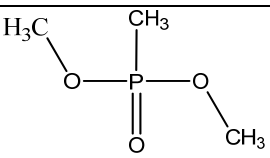
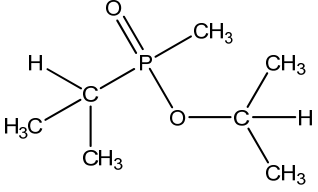
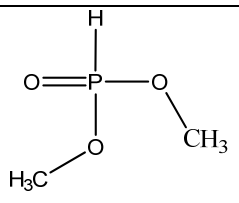
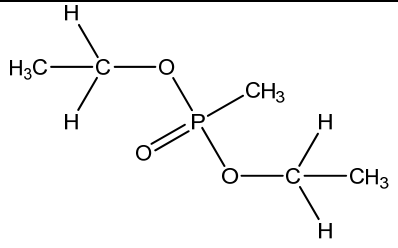
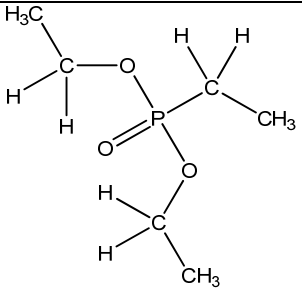
Tabelle 6: Strukturformeln einiger chemischer Kampfstoffe.⁶³

Nervengifte			
			
Sarin	Soman	Tabun	VX (Tammelinischer Ester)
Lungengifte			
			
Phosgen	Diphosgen	Chlorpikrin	
Hautgifte			
			
Lewisit	S-Lost		
Reizgifte			
			
CN	Adamsite, hier: Diphenylaminchlorarsin		
Psychotoxische Gifte			
			
LSD			

8.4 Herstellung der chemischen Kampfstoffe

Die erforderlichen Kenntnisse zur Herstellung von chemischen Kampfstoffen sind aus der allgemein zugänglichen Fachliteratur z.B. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) entnehmbar. Die Nervengase gehören zur Gruppe niedermolekularen Phosphorsäureester. Ein Überblick über die Ausgangsstoffe für die Synthese von chemischen Waffen und deren Analoga befindet sich in Tabelle 7.

Tabelle 7: Formeln und Dampfdrucke der verwendeten Analyte.

Templat - Molekül	Formel	Dampfdruck [mbar] bei 25°C
Dimethylmethylphosphonat (DMMP)		1,573
Diisopropylmethylphosphonat (DIMP)		0,302
Dimethylphosphit (DMPI)		2,586
Diethylmethylphosphonat (DEMP)		0,841
Diethylethylphosphonat (DEEP)		0,690

Zur Herstellung von Sarin kann man Dimethylmethylphosphonat (DMMP) als Ausgangsstoff verwenden. Dieser reagiert mit Thionylchlorid zu Methylphosphonsäuredichlorid, welches mittels Flusssäure zum Methylphosphonsäuredifluorid umgesetzt wird. Danach kann man den Binärkampfstoff mit Isopropanol zum Sarin reagieren lassen. Verlauf der Reaktion wurde gezeigt in Abb. 31.⁶⁶

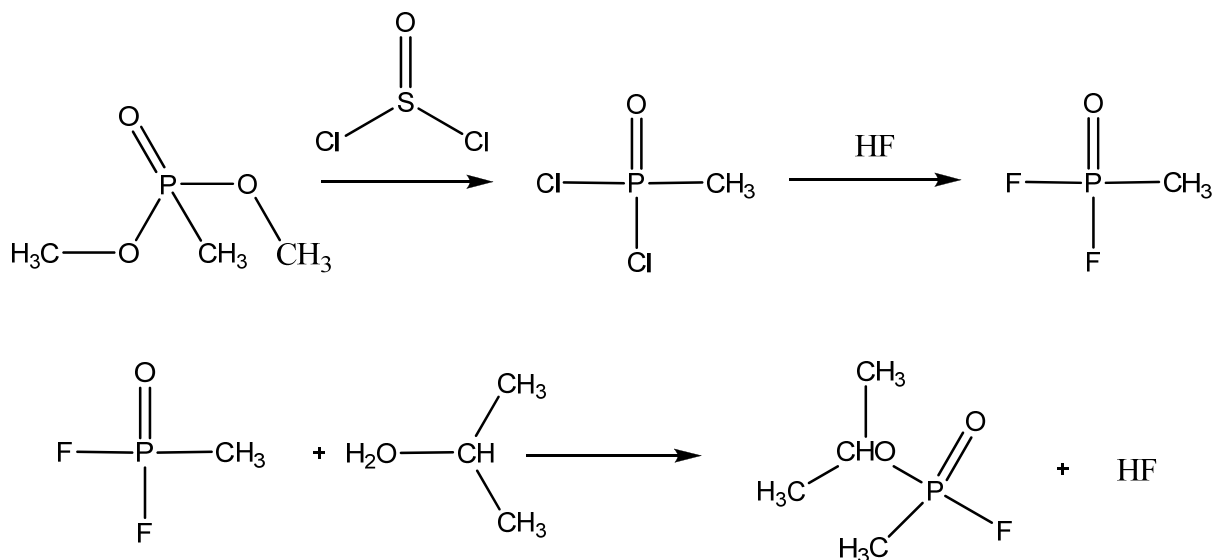


Abb. 31: Die Herstellung der Nervenkampfstoff Sarin.⁶⁶

Die Synthese von Tabun erfolgt durch Umsetzung von Dimethylamin mit Phosphoroxychlorid zum Dimethylaminophosphoryldichlorid. In der nächsten Stufe wird Dimethylaminophosphoryldichlorid mit Ethanol und Natriumcyanid zum Tabun umgesetzt.⁶³ Die schematische Darstellung der Synthese von Tabun nach Schreder befindet sich im Abb. 32.⁶³

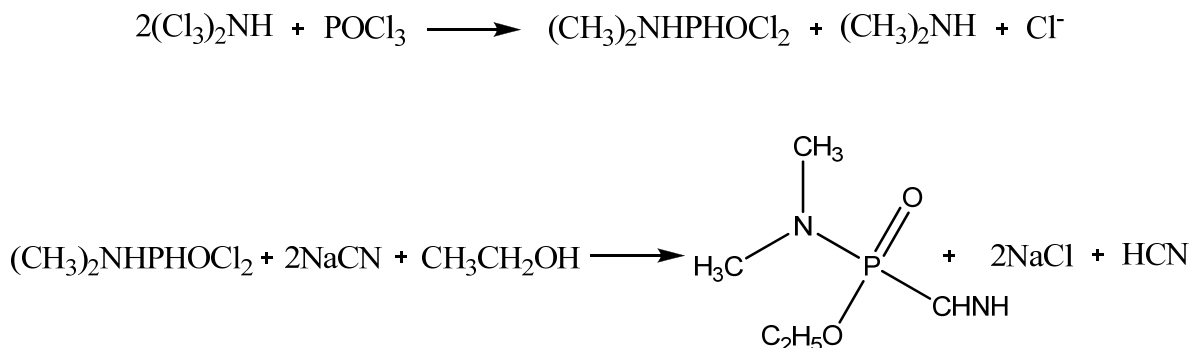


Abb. 32: Die Synthese des Nervenkampfstoffs Tabun.⁶³

8.5 Toxikologische Aspekte chemischer Kampfstoffe

Zu den tödlich wirkenden Massenvernichtungswaffen gehören vor allem Nervenkampfstoffe. Sie sind die organischen Ester der Phosphorsäure die durch ihre Giftigkeit, gutes Durchdringungsvermögen und vielseitige toxische Wirkung gekennzeichnet sind. Nervenkampfstoffe können als Gase, Aerosole oder Flüssigkeiten durch den menschlichen Körper aufgenommen werden. Sie können entweder durch die Atemwege inhaliert, oder durch die Haut absorbiert werden. Die letalen Dosen von verschiedenen Nervengasen sind in der Tabelle 8 angegeben. Die Bezeichnung LD₅₀ in Tabelle 8 gibt die Dosis an, bei der 50 % der Personen; die die Substanz über die Haut aufgenommen haben, sterben. LCt₅₀ drückt die letale Konzentration und Einwirkzeit von über die Atmung in den Körper gelangten Nervengasen aus.

Tabelle 8: Letale Dosen von Nervenkampfstoffen.⁶³

	LCt ₅₀ Inhalation [mg · min/m ³]	LD ₅₀ Haut [mg/Person]
Tabun	200	4000
Sarin	100	1700
Soman	100	300
VX	50	10

8.6 Wirkungsweise der Nervenkampfstoffe

Nervenkampfstoffe wirken meist giftig auf den menschlichen Körper, indem sie das Übertragen von Nervenimpulsen im Nervensystem verhindern. Sie hemmen die Acetylcholinesterase in den Synapsen des parasympathischen Nervensystems. Dadurch wird die Zersetzung des Neurotransmitter Acetylcholin blockiert, es kommt zur dauerhaften Reizung der betroffenen Nerven.⁶³ Der schematische Wirkmechanismus von Nervenkampfstoffen wird in Abb. 33 gezeigt. Charakteristische Symptome, je nach Stärke der Nervengasvergiftung, sind Kopfschmerzen, Übelkeit mit Erbrechen, Sehstörungen, Pupillenverengung, Augenschmerzen, Atemprobleme, Angstzustände, Muskelkrämpfe. Bei sehr hohen

Dosen kommt es zur Bewusstlosigkeit, Atemstillstand und anschließend zum Tod durch Erstickten.⁶³

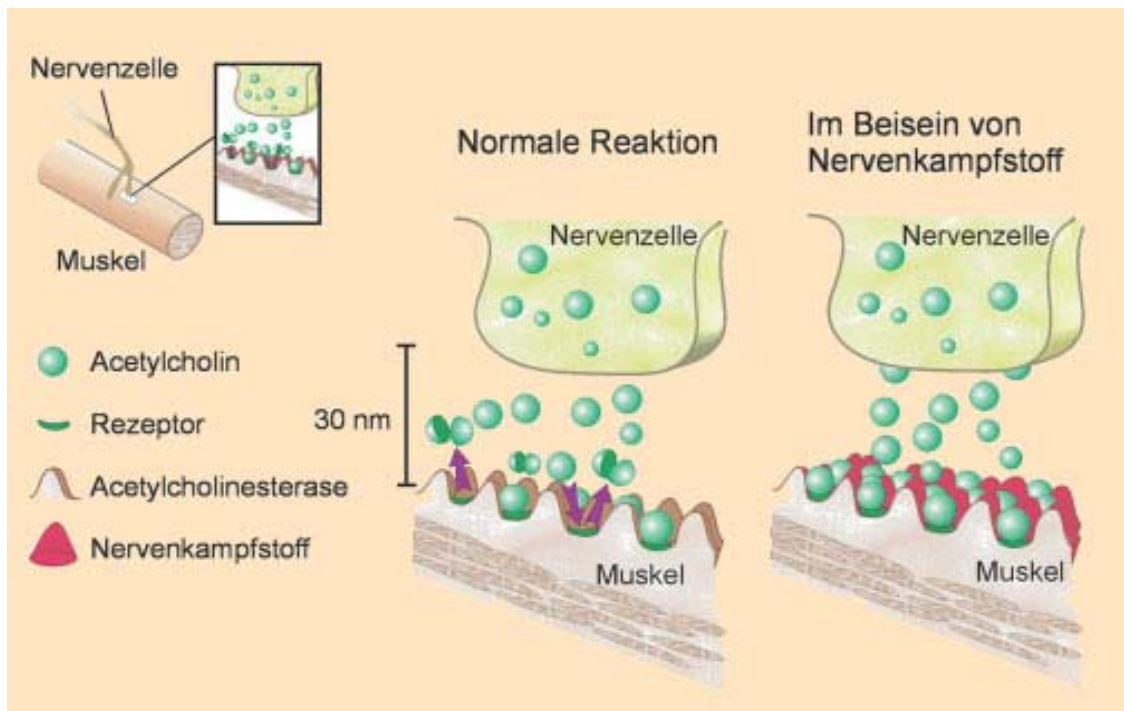


Abb. 33: Molekulare Wirkungsweise von Nervengasen auf das parasympathische Nervensystem. In Anwesenheit von Nervenkampfstoff wurde das Enzym Acetylcholinesterase gehemmt was zu einem Anstieg von Acetylcholin führt. Dadurch kommt es zur Schädigung des Zentralnervensystems.⁶³

8.7 Schutzmaßnahmen bei Nervengasvergiftung

Die tödliche Dosis von Nervenkampfstoffen ist sehr gering. Sie wirken sehr schnell, sind farblos und so gut wie geruchlos. Während eines Angriffs ist der gesamte Körper betroffen, da die Aufnahme nicht nur über die Lungen erfolgt, sondern auch durch die Haut, was innerhalb von Minuten bei hoher Dosis zum Tode führen kann. Aus diesem Grund kann nur ein Ganzkörperschutzanzug mit Schutzmaske genügend Schutz geben. Schon bei ersten Zeichen einer Nervengasvergiftung sollen Gegenmaßnahmen getroffen werden.⁶⁶ In vielen Ländern verfügt die Armee über Autoinjektor, den sich eine Person selbst injizieren oder an einer anderen Person ohne Probleme intramuskulär anwenden kann. Der „Schwedische Autoinjektor“ zum Beispiel enthält als Gegenmittel zwei aktive Komponenten: HI-6 (500 mg) und Atropin (2 mg).⁶⁷ HI-6 ist ein Oxim (organische Verbindung mit der funktionellen Gruppe: $C=N-OH$), das Acetylcholinesterase wieder reaktivieren kann. Atropin ist ein Alkaloid der

Tollkirsche, sie blockiert die den Reizdurchgang aktivierende Bindungsstelle von Acetocholin in den Synapsen.⁶⁷ In Tabelle 9 sind Behandlungsmöglichkeiten im Fall einer Vergiftung durch chemische Kampfstoffe angegeben.

Tabelle 9: Behandlungsmöglichkeiten nach der Aufnahme und Auswirkungen von chemischen Kampfstoffen.⁵⁶

Nervenkampf- stoff	Persistenz	Dekontaminierung	Schutzvorkehrung	Gegenmittel	Nachbehandlung
Sarin	25 min bis 4 h	Kleidung entfernen, mit Wasser und Seife waschen, mit 0.5% Natriumhypochlorid schonend waschen	Schutzanzug und Schutzmaske	Atropin 2mg i.v. je 5-10 min; Pralidoxime 15-30 mg · kg-1 i.v./i.m. je 1-4 h	Medikamente gegen Organversagen, Magnesium, Benzodiazepin Clonidin
Soman	2-5 Tage	Wie bei Sarin	Wie bei Sarin	Wie bei Sarin	Wie bei Sarin
Tabun	1-4 Tage	Wie bei Sarin	Wie bei Sarin	Wie bei Sarin	Wie bei Sarin
VX	3-21 Tage	Wie bei Sarin	Wie bei Sarin	Wie bei Sarin	Wie bei Sarin

9. SENSORMESSUNG AN PHOSPHORSÄUREESTER

9.1 Massensensitive Detektion von DMMP

Zur Detektion von DMMP wurde eine sensitive Polymerschicht entwickelt die auf Polyurethan basiert. Die Rezeptur für das Polyurethan wurde modifiziert und besteht zu 41 w% aus Diphenylmethan 4, 4' diisocyanat (MDI) und 59 w% Poly(4-vinylphenol) (PVP) bzw. 40 mg MDI und 59 mg PVP. Dazu wurden 8 w% Phloroglucin als Vernetzter zugegeben, 10 w% Diphenylmethan als Porogen und 10 w% des Templats (Dimethylmethylphosphonat). Die Mischung wird in ca. 500µl Tetrahydrofuran gelöst und bei 80°C ca.1h im Wasserbad erhitzt. Danach wurde sie je nach Bedarf mit THF verdünnt.

Bei dem folgenden Rezept wurden zwischen den verschiedenen Porogenen (Diphenylmethan, Pyren, Fullerene) variiert um bessere Zugänglichkeit zu erzeugen und damit größere massensensitiven Effekte zu erhalten.

9.1.1 QMB Messungen

QMB Messungen wurden mit einer mit DMMP geprägten Polyurethanschicht (100 nm) durchgeführt. Verwendet wurde eine duale Elektrodengeometrie, eine Elektrode wurde geprägt (Messelektrode) und die andere wurde unbeschichtet belassen (Referenzelektrode). Zur Beschichtung der Goldelektrode wurde Polyurethan verwendet, wobei ca. 5 µL der frisch hergestellten Lösung im Spin-Verfahren bei 2500 U/min auf die Elektrode aufgetragen wurden. Die Quarze wurden vorher mit N-Methyl-2-pyrrolidon gewaschen (ca. 8 Stunden im Lösungsmittel unter Rühren), um die restlichen organischen Rückstände aus den eingebrannten Goldelektroden zu entfernen. Die in der Abb. 34 gezeigten Messeffekte wurden mit einem so beschichteten Sensor durchgeführt.

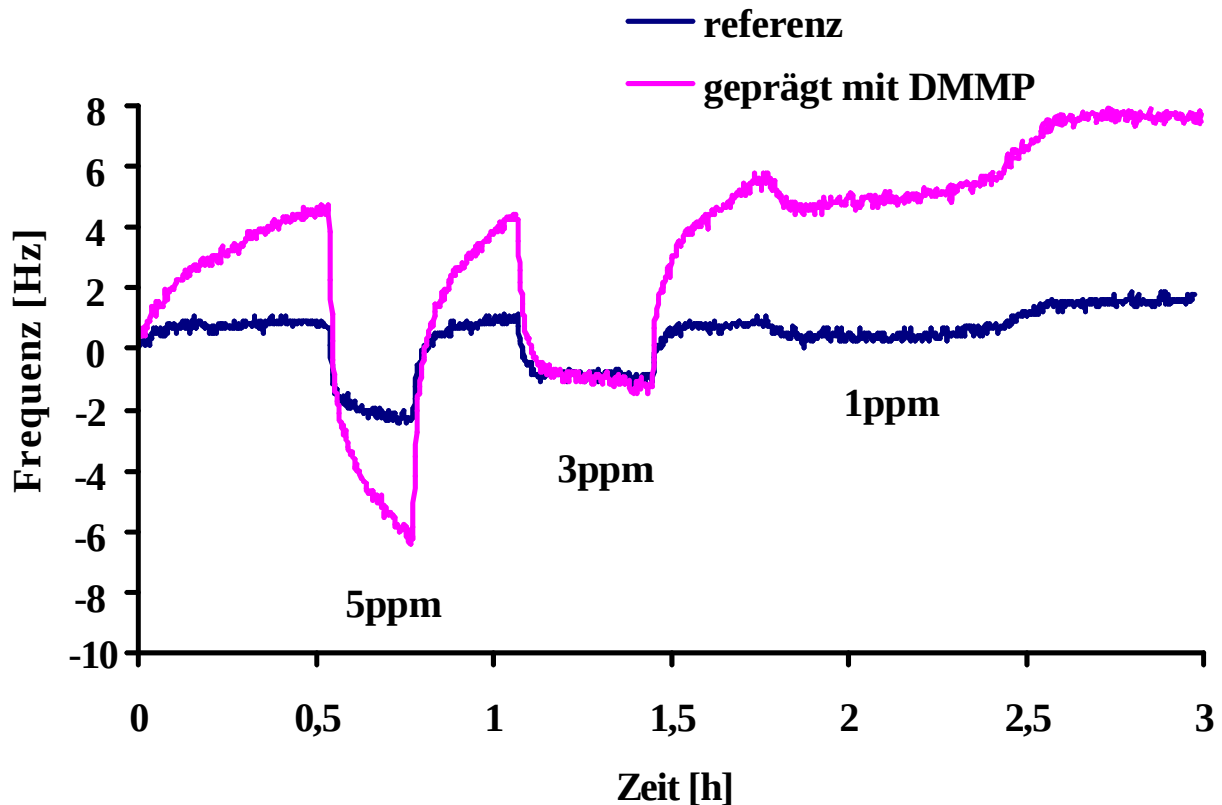


Abb. 34: Effekt des massensensitiven Sensors bei Begasung mit 5ppm, 3ppm und 1ppm Konzentrationen an Dimethylmethylphosphonat. Bei dem verwendeten Polyurethan wurde kein Porogen zugesetzt. Schichtdicke des Polyurethans beträgt in Summe 100 nm, wobei beide Seiten der Messelektrode mit jeweils 50 nm beschichtet wurden. Die Messung wurde aufgenommen bei 24°C.

In Abb. 34 sieht man sowohl das Signal der Messelektrode (rosa) bei Begasung mit 5ppm, 3ppm und 1ppm an Dimethylmethylphosphonat, als auch das Signal der Referenzelektrode (dunkelblau). Auf die Messelektrode wurde eine Polyurethanschicht mit Dimethylmethylphosphonat als Templat aufgebracht. Die Referenzelektrode wurde unbeschichtet belassen. Bei der Herstellung der sensitiven Schicht wurde zu dem Polymer kein Porogen zugesetzt. Das Messergebnis in Abb. 34 verglichen mit dem Messergebnissen der Messung von Abb. 36 zeigt bei Begasung von 3ppm an DMMP um 15 Hz kleinere Effekte und bei Begasung von 1ppm an Dimethylmethylphosphonat ist der Effekt um 7 Hz kleiner. Bei Begasung mit 0.5ppm an DMMP wurde in dem Fall (Abb. 34) kein Effekt beobachtet. Die Messung in Abb. 34 im Vergleich mit dem Messergebnissen in Abb. 39 und Abb. 41 zeigt bei Begasung von 5ppm, 3ppm und 1ppm an Dimethylmethylphosphonat viel kleinere Effekte. Dies ist vor allem darauf zurück zu führen, dass hier bei der sensitiven Schicht kein Porogen

verwendet wurde. Durch die Zugabe von unterschiedlichen Porogenen wie im Abb. 36, Abb. 39 und Abb. 41 wurde die Porosität der selektiven Schicht erhöht womit auch die Zugänglichkeit zu den Kavitäten und damit die Empfindlichkeit des Sensors verbessert wurde.

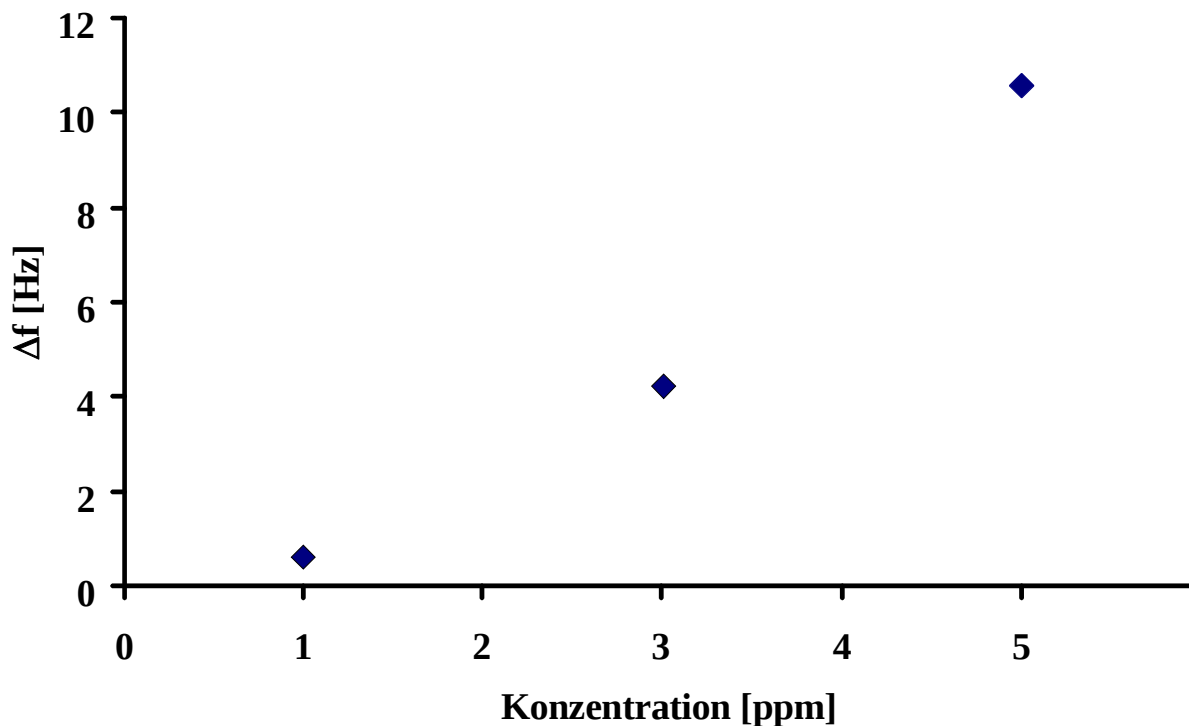


Abb. 35: Darstellung der Kennlinie eines DMMP – Sensors gemessen bei Begasung mit verschiedenen Konzentrationen an Analyt (DMMP), wobei Templat und Analyt identisch sind. Aufgetragen ist die Netto-Frequenzantwort gegen die Konzentration von Dimethyl - methylphosphonat in Form eines Punktediagramms. Auf die Messelektrode wurde beidseitig eine sensitive Schicht von jeweils 50 nm aufgetragen. Die Messung wurde bei 24°C durchgeführt.

In Abb. 35 ist die Sensorskennlinie in Bezug auf die Messung in Abb. 34 dargestellt. Die Sensorskennlinie wurde in Form eines Punktediagramms (Δf gegen die Konzentration von Dimethylmethylphosphonat) dargestellt. Die aufgetragene Kennlinie des DMMP – Sensors wurde gemessen bei Begasung mit folgenden Konzentrationen 5ppm, 3ppm und 1ppm an Dimethylmethylphosphonat. Man beobachtet einen linearen Frequenzanstieg in Abhängigkeit der Konzentration. Dies zeigt, dass die freien Kavitäten in der sensitiven Schicht noch nicht vollständig belegt wurden.

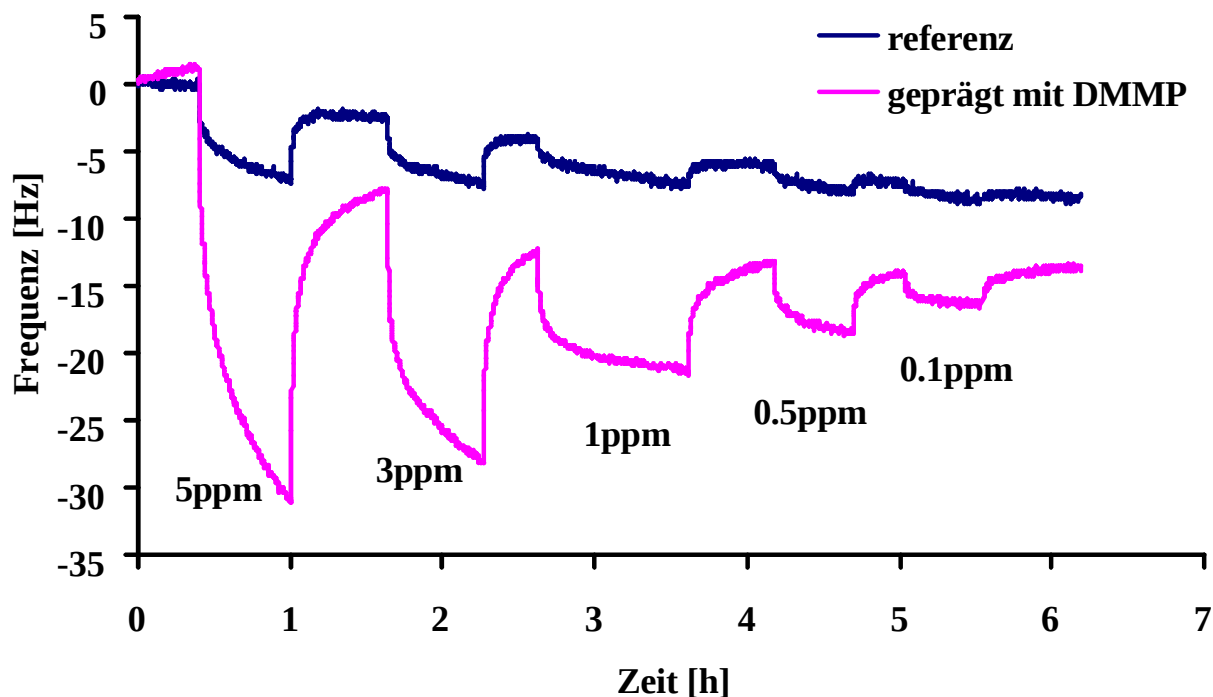


Abb. 36: Darstellung der massensensitiven Effekte eines DMMP - Sensors gemessen bei Begasung mit verschiedenen Konzentrationen von Dimethylmethylphosphonat als Analyt. Die Messelektrode wurde mit Polyurethan beschichtet und die Schichtdicke beträgt in Summe 100 nm, wobei beide Seiten der Messelektrode mit jeweils 50 nm beschichtet wurden. In dem Fall wurden 10 w% Diphenylmethan als Porogen verwendet. Gemessen wurde bei 24°C.

In Abb. 36 sind die massensensitiven Effekte bei unterschiedlichen Konzentrationen des Analyts Dimethylmethylphosphonat dargestellt, wobei Templat und Analyt identisch sind. Es wurde mit Konzentrationen von 5ppm, 3ppm, 1ppm, 0.5ppm und 0.1ppm Dimethylmethylphosphonat gemessen. Die Messelektrode wurde beidseitig mit jeweils 50 nm einer Polyurethanschicht gecoatet und die Referenzelektrode ohne Beschichtung belassen. Als Templat verwendet wurde Dimethylmethylphosphonat und als Porogen werden 10 w% an Diphenylmethan zugesetzt. Die gesamte Gasmisch - Apparatur wurde über einen Wasserkreislauf auf 24°C thermostatisiert um über längere Zeit stabile Messergebnisse des Sensors zu erhalten. Bei der folgenden Messung in Abb. 36, zeigt sich bei Begasung mit 5 ppm ein Frequenzabfall, der um 15 Hz höher ist als in Abb. 34 bei Begasung des Sensors mit derselben Konzentration an Dimethylmethylphosphonat. Mit dem DMMP – Sensor (Ergebnis gezeigt in Abb. 36) konnte bis zur Nachweisgrenze von 0.1ppm gemessen werden. Durch die Verwendung von Porogen kommt es zur Erhöhung der Porosität des Polyurethans, was wiederum

eine bessere Zugänglichkeit der Kavitäten für den Analyten zur Folge hat. Da die Nachweisgrenze in Abb. 36 erniedrigt wurde auf 0.1ppm konnte der positive Einfluß des Porogens auf die Sensitivität der Schicht gezeigt werden.

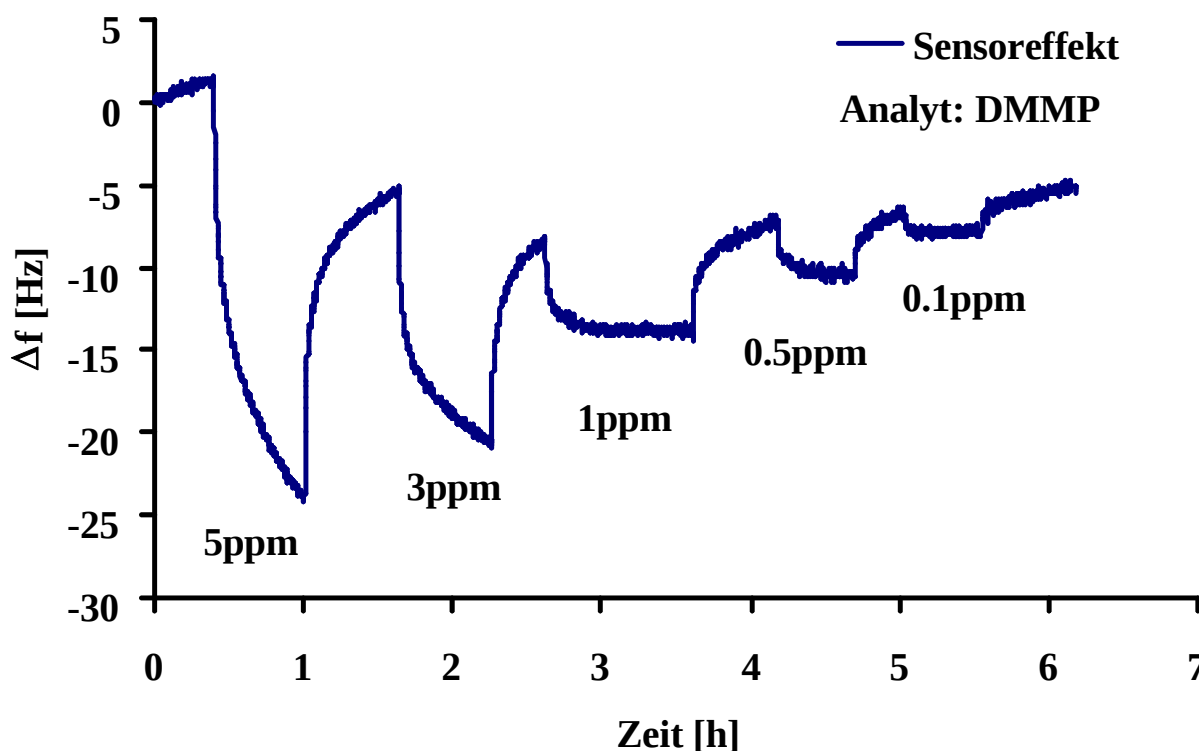


Abb. 37: Differenzkurve der massensensitiven Effekte eines DMMP - Sensors gemessen bei Begasung mit Konzentrationen von 5ppm, 3ppm, 1ppm, 0.5ppm und 0.1ppm Dimethyl - methylphosphonat als Analyt, wodurch hier Analyt und Templat identisch sind. Verwendet wurde Polyurethan als sensitive Schicht mit einer Schichtdicke von 100 nm, wobei beide Seiten der Messelektrode mit jeweils 50 nm beschichtet wurden. Die Messzelle wurde thermostatisiert auf 24°C. Zugesezt wurde 10 w% an Diphenylmethan als Porogen.

Abb. 37 zeigt die Differenzkurve des massensensitiven Effekts des DMMP –Sensors in Abb. 36. Die Messung (Abb. 37) stellt die Sensorantwort bei Begasung mit verschiedenen Konzentrationen von Dimethylmethylphosphonat dar. Für die Beschichtung der Messelektrode verwendet wurde Polyurethan das auf beide Seiten der Goldelektrode mit einer Dicke von 50 nm aufgetragen wurden. Das eingesetzte Porogen war in dem Fall Diphenylmethan und das Templat Dimethylmethyl - phosphonat, wobei hier das verwendete Templat und der Analyt identisch sind. Die gesamte Gasmischapparatur wurde über einen Wasserkreislauf auf 24°C thermo - statisiert. Bei Begasung mit 3 ppm an DMMP sinkt die Frequenz um 15 Hz und bei

einer Konzentration von 0,1 ppm sinkt sie um 0,7 Hz. Es konnte somit gezeigt werden, dass eine konzentrationsabhängige Sensorantwort beobachtet werden kann.

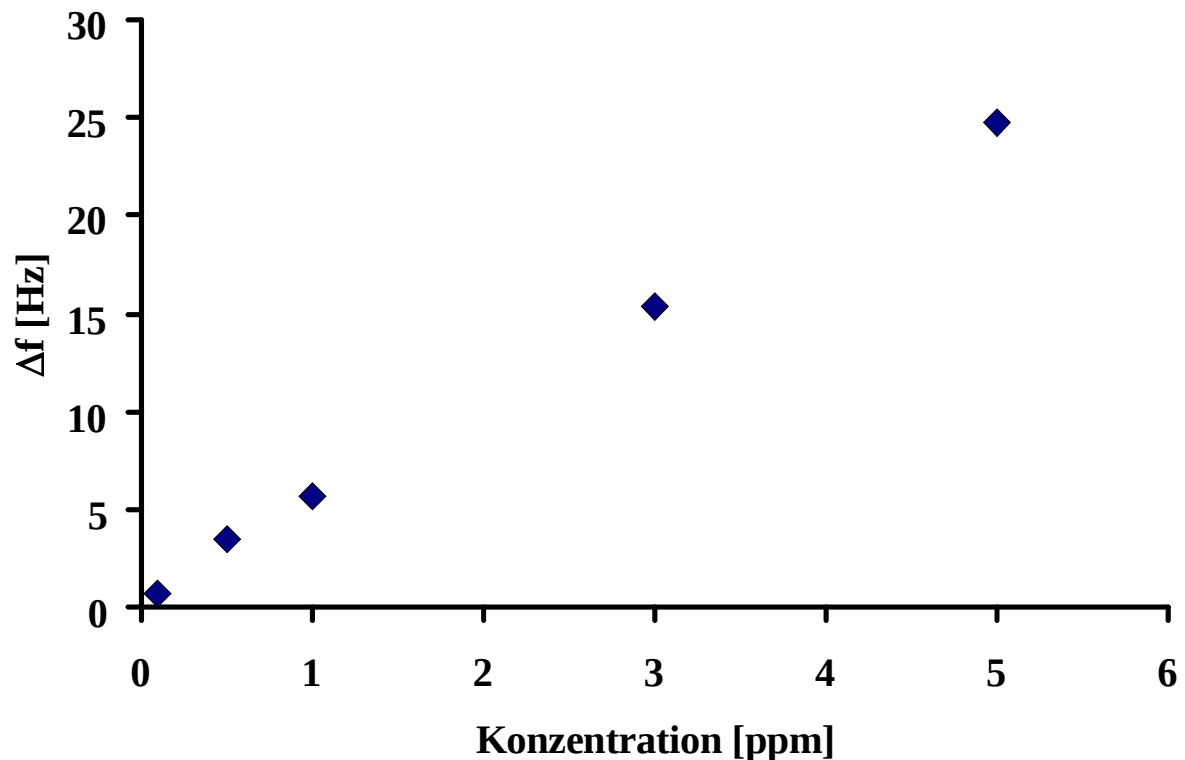


Abb. 38: Sensorkennlinie gemessen bei Konzentrationen von 0.1ppm, 0.5ppm, 1ppm, 3ppm, 5ppm an Dimethylmethylphosphonat. Schichtdicke beträgt in Summe 100 nm, da beide Seiten der Messelektrode jeweils mit 50 nm beschichtet wurden. Gemessen wurde bei 24°C mit 10 w% an Diphenylmethan als Porogen. Als Templat wurde 10 w% DMMP verwendet.

In Abb. 38 ist die Sensorkennlinie der in Abb. 37 gezeigten Messkurve zu sehen (in Δf gegen die Konzentration von Dimethylmethylphosphonat). Die aufgetragenen Konzentrationen betragen jeweils 0.1ppm, 0.5ppm, 1ppm, 3ppm und 5ppm. Bei diesem Sensor wurde ein linearer Frequenzanstieg in Abhängigkeit der Konzentration beobachtet. Die freien Kavitäten in der selektiven Schicht werden nach und nach mit Analytmolekülen besetzt. Aus der Sensorkennlinie ist zu erkennen, dass sich der Sensorseffekt bei Anstieg der Konzentration im linearen Bereich befindet, was darauf hinweist, dass das Aufnahmevermögen der sensitiven Schicht noch nicht ausgeschöpft ist.

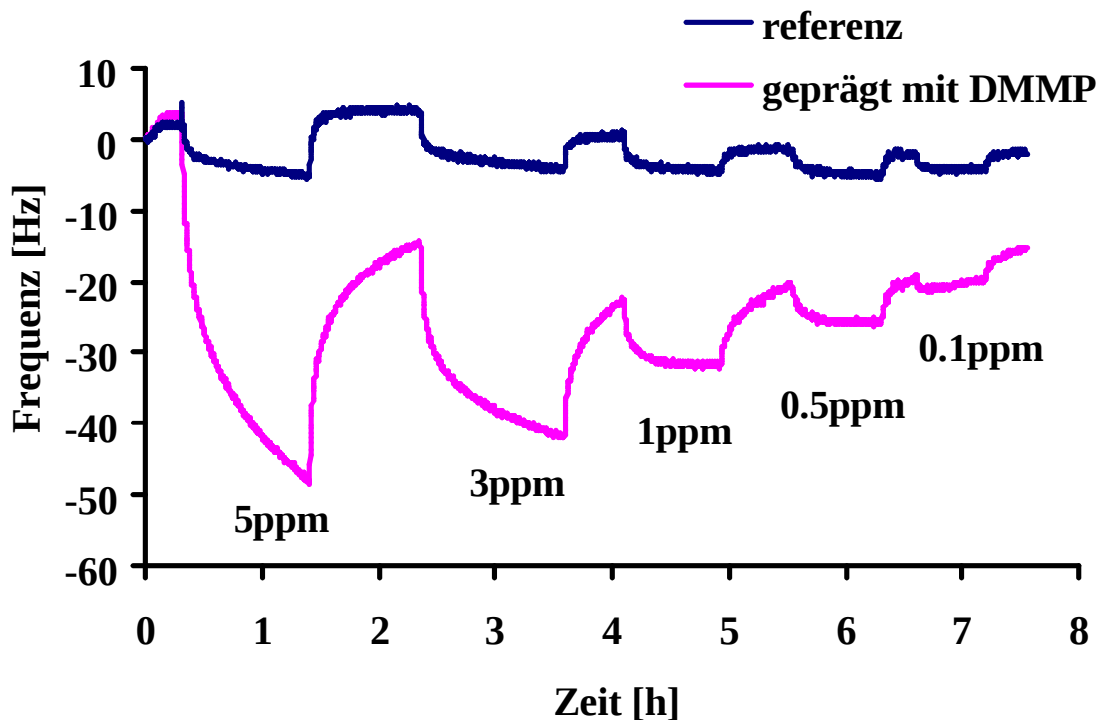


Abb. 39: Effekt des massensensitiven Sensors bei verschiedenen Konzentrationen von Dimethylmethylphosphonat. Die Messelektrode wurde mit Polyurethan beschichtet und die Schichtdicke beträgt jeweils auf beiden Seiten der Messelektrode 50 nm, als Referenz wurde eine nackte Goldelektrode verwendet. In dem Fall wurde 10 w% an Pyren als Porenzusatz. Gemessen wurde bei 24 °C. Als Templat wurde 10 w% DMMP verwendet.

In Abb. 39 ist das Signal der Messelektrode in rosa und das Signal der Referenzelektrode in dunkelblau dargestellt. Auf die Messelektrode wird eine Polyurethanschicht mit Dimethylmethylphosphonat als Templat aufgetragen. Im Gegensatz dazu wurde die Referenzelektrode unbeschichtet belassen. Das verwendete Templat und der Analyt waren in dem Fall gleich, nämlich DMMP. Bei dieser Gasphasenmessung wurde der Schwingquarz mit unterschiedlichen Konzentrationen an Dimethylmethylphosphonat als Analyt begast. Das Messergebnis in Abb. 39 verglichen mit der Messung von Abb. 36 zeigt bei Begasung von 3ppm an Dimethylmethylphosphonat um 6 Hz kleinere Effekte. Die unspezifische Adsorption am Polymer scheint verhältnismäßig gering zu sein. Es konnte gezeigt werden, dass man mit dem DMMP – Sensor einen hohen Effekt bei niedrigen Konzentrationen wie zum Beispiel 0.1ppm erreicht. Bei Begasung mit kleinen Mengen an Analyt und nach Entfernen von Dimethylmethylphosphonat zeigt der Sensor relativ kurze Ansprech -

zeiten. Der Sensoreffekt bei 1ppm, 0.5ppm und 0.1ppm ist vollständig reversibel, was nahelegt, dass der Analyt aus der sensitiven Schicht ganz entfernt wird.

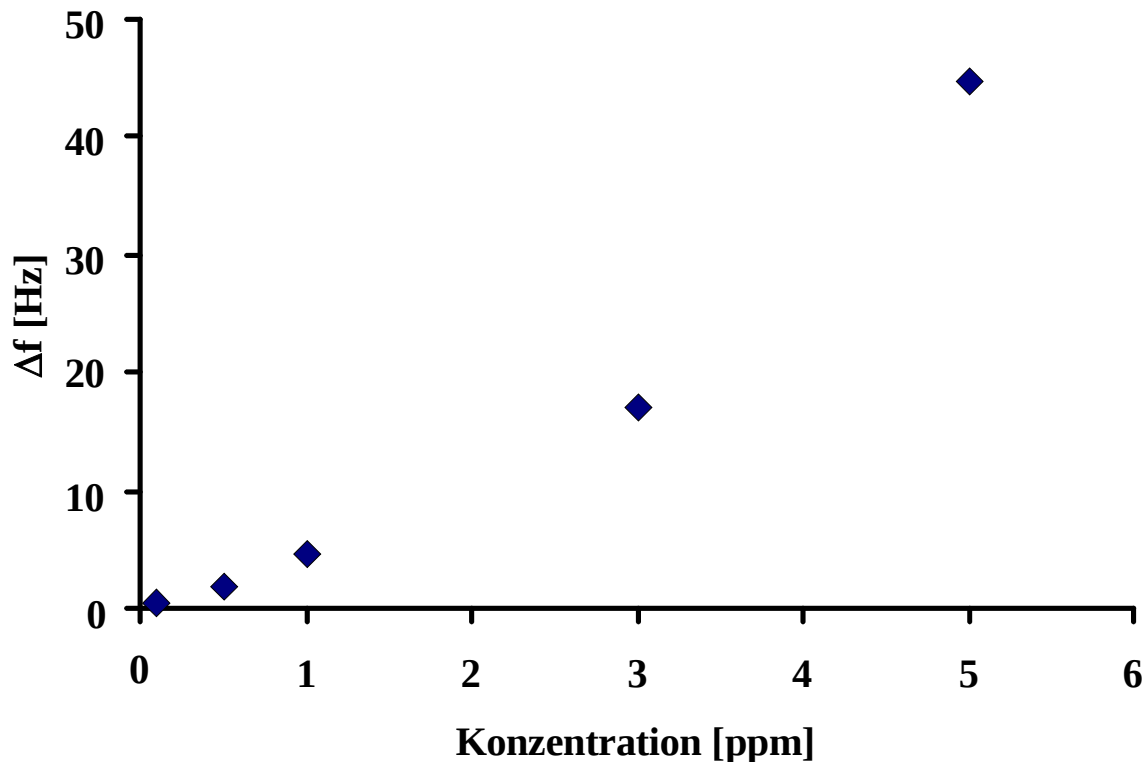


Abb. 40: Kennlinie des DMMP - Sensors aufgenommen bei folgenden Konzentrationen an Dimethylmethylphosphonat: 0.1ppm, 0.5ppm, 1ppm, 3ppm, 5ppm. Summe der Schichtdicke beträgt 100 nm, da jeweils auf beiden Seiten der Messelektrode 50 nm aufgetragen wurden. Als Referenz wurde eine unbeschichtete Goldelektrode verwendet. Das Polyurethan beinhaltet 10 w% an Pyren als Porogen.

In der Abb. 40 ist die Sensorkennlinie der Frequenzantworten aus der Differenz zwischen Mess – und Referenzelektrode aus Abb. 39 in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Die Messelektrode wurde beidseitig mit einer Polyurethanschicht von 50 nm beschichtet, die Referenzelektrode unbeschichtet belassen. Die Konzentrationen, die gegen die Frequenzänderung aufgetragen werden betragen jeweils 0.1ppm, 0.5ppm, 1ppm, 3ppm und 5ppm. Aus Abb. 40 ist zu erkennen, dass sich der Sensoreffekt bei Anstieg der Konzentration im linearen Bereich befindet, was darauf hinweist, dass die freien Kavitäten in der sensitiven Schicht noch nicht vollständig belegt sind.

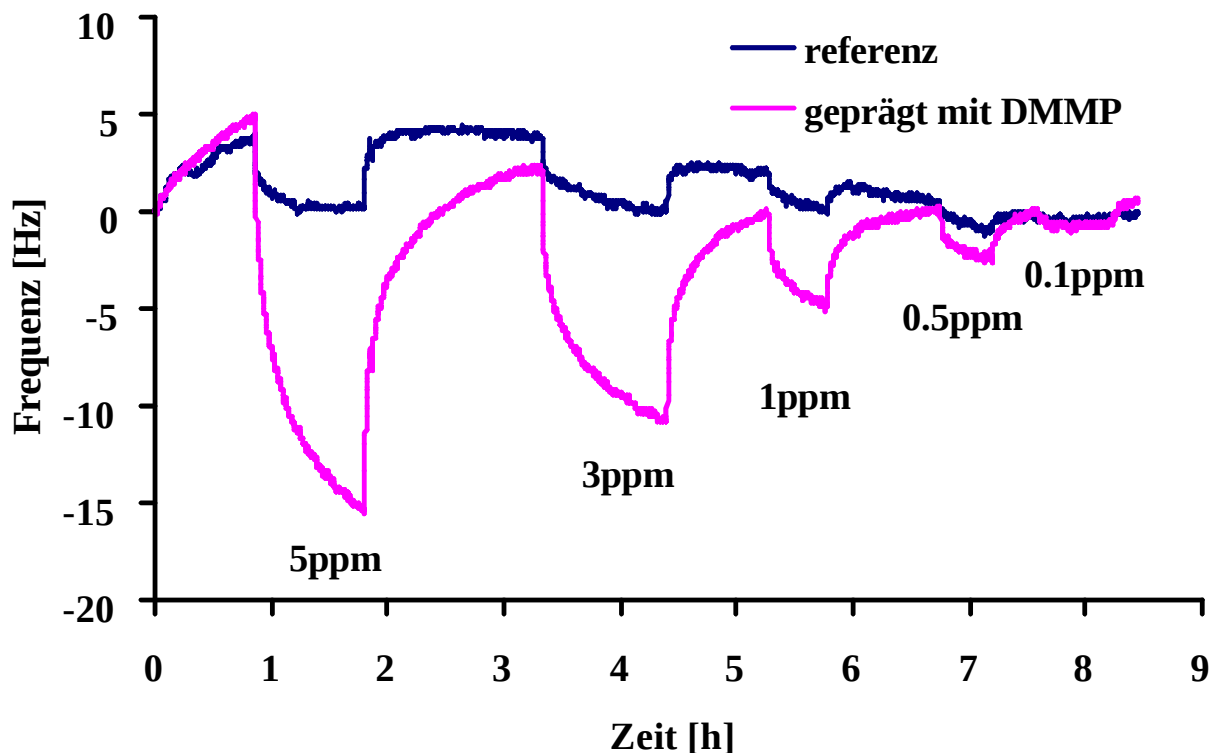


Abb. 41: Effekt des massensensitiven Sensors bei verschiedenen Konzentrationen von Dimethylmethylphosphonat. Die Schichtdicke des Polyurethans beträgt in Summe 75 nm, da die Messelektrode auf beiden Seiten mit einer Dicke von ca. 38 nm belegt wurde. Die Messung wurde aufgenommen bei 24°C. Als Templat wurde 10 w% DMMP verwendet. Das zugesetzte Porogen ist in dem Fall Fulleren (10 w%).

Die Messkurven in Abb. 41 wurden mit einem DMMP – Sensors gemessen. Für die Messung in der Gasphase wurde eine binäre Elektrodengeometrie benutzt, wobei eine Gold Elektrode mit Polyurethan beschichtet (Messelektrode), und die andere als Referenzelektrode aus unbeschichtetem Gold belassen wurde. Die sensitive Schicht war bei der Herstellung mit 10 w% an Fullerene als Porogen versetzt worden. Nach dem Auftragen von Polyurethan im Spin - Verfahren bei 2500 U/min auf die Messelektrode wurde das Porogen durch Eintauchen des Quarzes in Toluol (ca. 20 min bei Raumtemperatur unter Rühren) entfernt. Dadurch wurde die Porosität der selektiven Schicht erhöht. In Abb. 41 dargestellt sind die massensensitiven Effekte bei Begasung mit verschiedenen Konzentrationen an Phosphorsäureester, der in dem Fall Dimethylmethylphosphonat war. Die zu Abb. 41 gehörige Sensorskennlinie ist in Abb. 42 gezeigt. Bei Begasung des Sensors (Abb. 41) mit 3ppm des Analyten (DMMP) kommt es zum Frequenzabfall von 13 Hz. Die Einlagerung des Dimethylmethyl -

phosphonats in die sensitive Schicht im Vergleich mit der Messung (Abb. 36) ist um 12 Hz geringer.

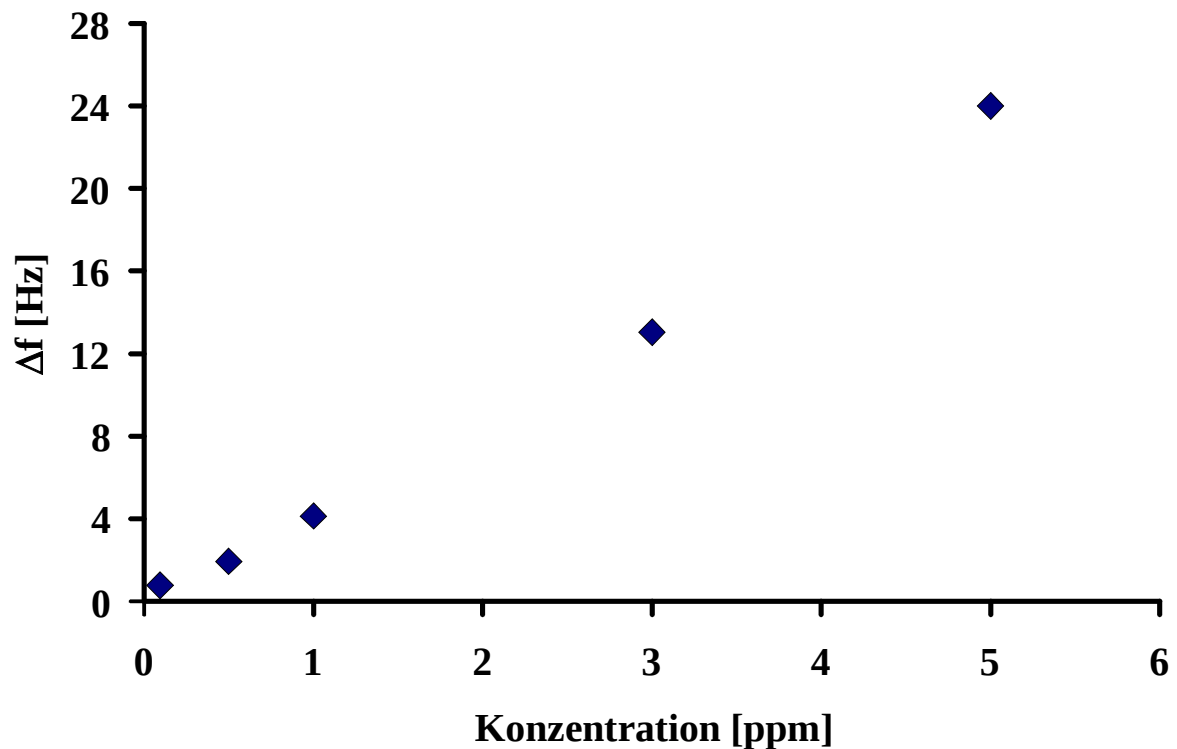


Abb. 42: Dargestellt ist die Sensorkennlinie für verschiedene Konzentrationen an Dimethylmethylphosphonat von 0.1ppm, 0.5ppm, 1ppm, 3ppm, 5ppm. Dicke der sensitiven Schicht 75 nm, gemessen bei 24°C mit 10 w% an Fulleren als Porogen.

In folgenden Abbildungen (Abb. 43, Abb. 44, Abb. 45) sind Differenzkurven von verschiedenen DMMP - Sensoren dargestellt. Der Unterschied zwischen den QMB – Sensoren lag in der Zusammensetzung der verwendeten sensitiven Schicht, nämlich in dem benutzten Porogen. Die Versuche wurden mit Schichten durchgeführt bei denen bei der Herstellung jeweils 10 w% an Diphenylmethan, Pyren oder Fulleren als Porogen zugesetzt wurde. Die Schichtdicke der jeweiligen Sensoren liegt bei 100 nm. Die Messkurven (Abb. 43, Abb. 44, Abb. 45) sind aufgenommen bei Begasung mit gleicher Konzentration an Dimethylmethylphosphonat, jeweils bei 5 ppm. Die Messungen wurden im Gasstrom in mL/min entsprechend der Lösungsmittel - konzentration und im trockenen Luftstrom von 10 L/min über mehrere Stunden durchgeführt. Um reproduzierbare und über längere Zeit stabile Messergebnisse des Sensors zu erhalten, wurde die gesamte Gasmischapparatur über einen Wasserkreislauf thermostatisiert.

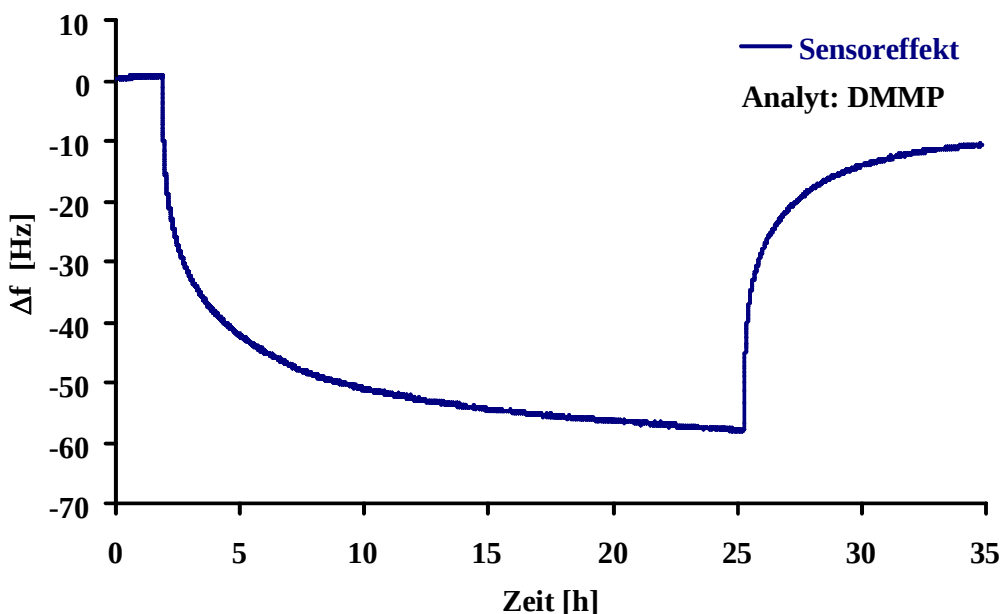


Abb. 43: Differenzkurve von Dimethylmethylphosphonat gemessen bei 5 ppm. Schichtdicke auf der Messelektrode beträgt jeweils auf beiden Seiten 50 nm. Sowohl die Messzelle als auch die gesamte Gasmischapparatur war auf 24°C thermostatisiert. Diphenylmethan (10 w%) wurde als Porogen zur sensitiven Schicht zugesetzt.

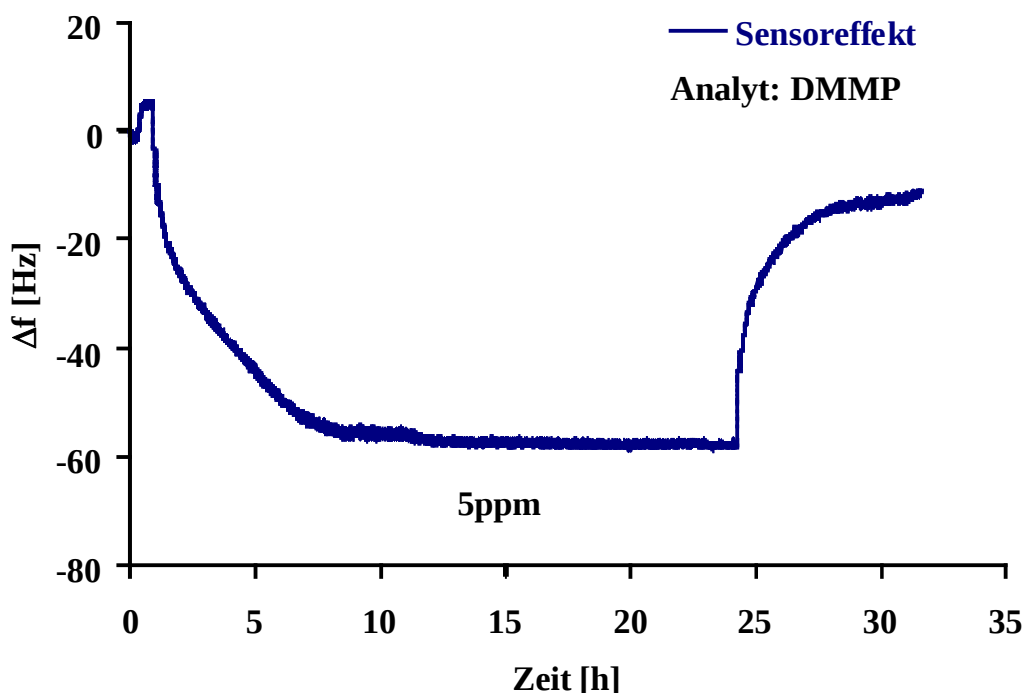


Abb. 44: Differenzkurve gemessen bei 5 ppm Dimethylmethylphosphonat. Die Schichtdicke auf der Messelektrode beträgt in Summe 100 nm, da beide Seiten der Goldelektrode jeweils mit Polyurethan einer Dicke von 50 nm beschichtet wurden. Die Messzelle war auf 24°C thermostatisiert. Pyren (10 w%) wurde als Porogen zur sensitiven Schicht zugesetzt.

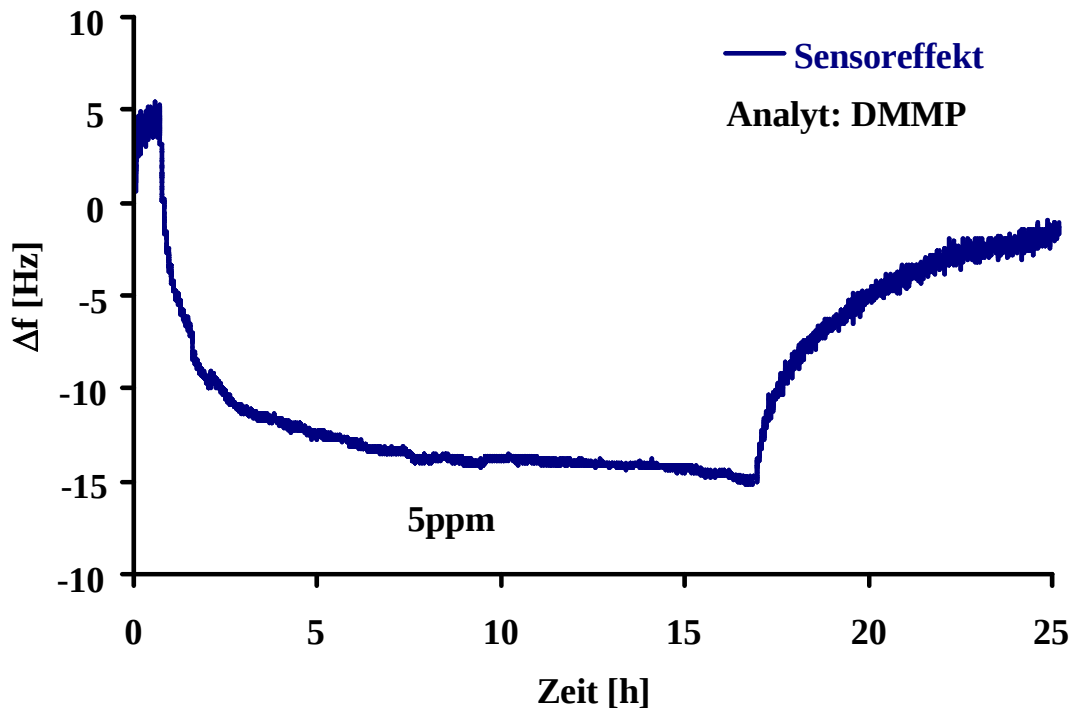


Abb. 45: Darstellung der relativen Sensorantwort des DMMP – Sensors als Differenzkurve gemessen bei 5ppm Dimethylmethylphosphonat. Die Schichtdicke auf den beiden Seiten der Messelektrode beträgt 50 nm. Die Messzelle war auf 24°C thermostatisiert. Es wurde 10 w% an Fulleren (C_{60}) als Porogen zur sensitiven Schicht zugesetzt.

Bei Begasung mit 5ppm Dimethylmethylphosphonat weist die Sensorschicht, zu der Pyren als Porogen zugesetzt wurde (Abb. 44), ungefähr gleiche Frequenzantwort auf wie die in der Abb. 43, wobei in dem Fall 10 w% Diphenylmethan als Porogen verwendet wurde. Aus der Abb. 44 kann man erkennen, dass die Frequenzantwort bei 61 Hz liegt. Die Differenz aus den Signalen der Mess - und der Referenzelektrode in Abb. 43 zeigt einen Frequenzabfall der bei 57 Hz liegt. Dagegen zeigt der DMMP – Sensors (Abb. 45) dessen Messelektrode mit einem Polymer mit 10 w% an Fulleren als Porogen beschichtet wurde, bei Begasung mit 5ppm an Dimethylmethylphosphonat eine Frequenzerniedrigung von 20 Hz. Infolgedessen kann man zusammenfassen, dass sich Diphenylmethan und Pyren am besten als Porogen für die sensitive Schicht eignen, da bei ihnen jeweils die höchste Empfindlichkeit (bei Konzentration von 5ppm) erreicht wurden.

9.1.2 Selektivität des DMMP – Sensors

Als nächster Schritt wurde die Querempfindlichkeit eines so generierten DMMP – Sensors, der für die Messung in Abb. 36 benutzt wurde überprüft. In Abb. 46 sind die relativen Frequenzantworten des DMMP- Sensors auf Dimethylmethylphosphonat (DMMP), Diisopropylmethylphosphonat (DIMP), Dimethylphosphit (DMPI), Diethyl - ethylphosphonat (DEEP), Diethylmethylphosphonat (DEMP) in Form eines Balken - diagramms dargestellt.

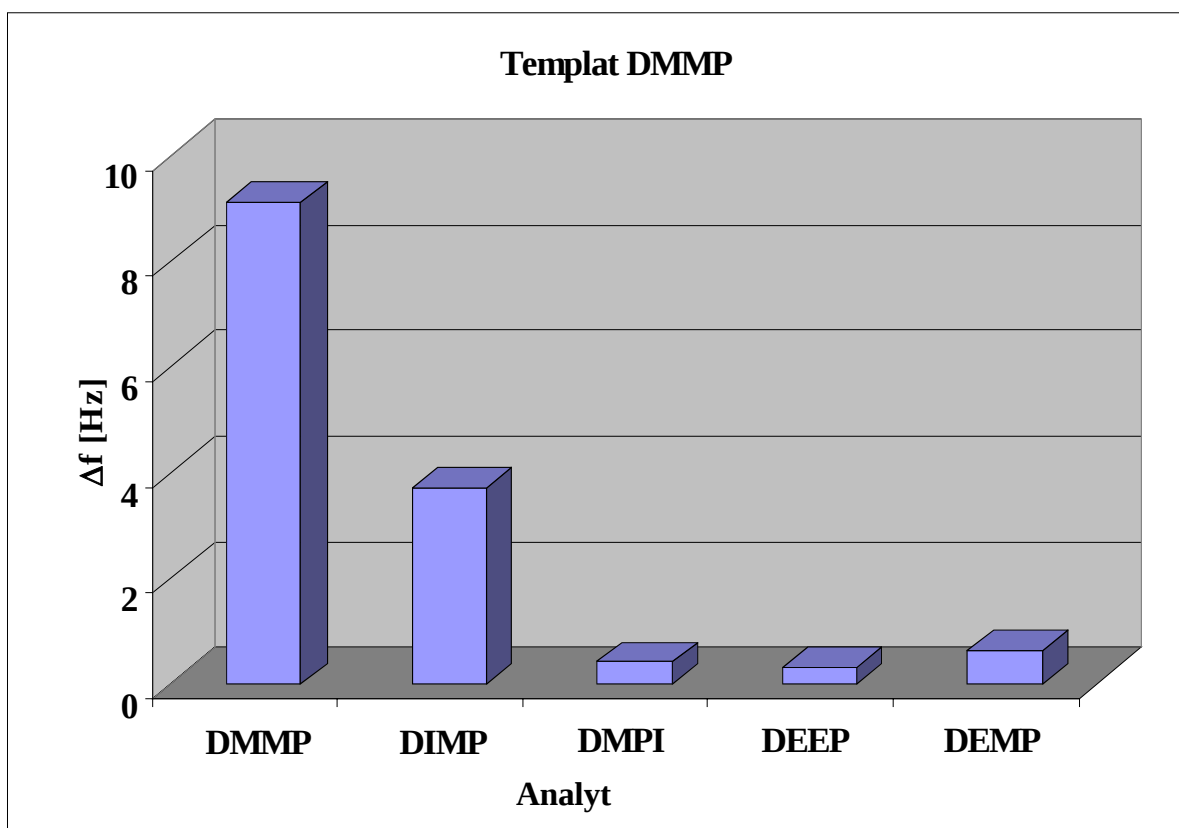


Abb. 46: Darstellung der Frequenzantworten des Dimethylmethylphosphonat Sensors. Der Sensor wurde jeweils mit einer Konzentration von 1ppm an DMMP, DIMP, DMPI, DEEP, DEMP begast. Die Schichtdicke des geprägten Polyurethans insgesamt beträgt 100 nm, da die Messelektrode beidseitig mit einer jeweils 50 nm dicke Schicht beschichtet wurde. Die Referenzelektrode wurde unbeschichtet belassen. Als selektive Schicht wurde mit DIMP (Templat) geprägtes Polyurethan verwendet. Die Gasmischapparatur wurde während der Messung auf 24°C thermostatisiert. Das Porogen war Diphenylmethan (10 w%).

Als selektive Schicht wurde mit Dimethylmethylphosphonat (Templat) geprägtes Polyurethan verwendet. Die Schichtdicke des geprägten Polyurethans beträgt insgesamt 100 nm, da die Messelektrode beidseitig mit einer jeweils 50 nm dicken

Schicht gecoatet wurde. Die Referenzelektrode wurde als unbeschichtete Goldelektrode belassen. Der DMMP - Sensor wurde jeweils mit einer Konzentration von 1ppm an DMMP, DIMP, DMPI, DEEP, DEMP begast. Die gesamte Gasmischapparatur wurde während der Messung auf 24°C thermostatisiert. Es wurde zuerst mit den Phosphonaten gemessen, mit denen die Schicht geprägt wurde und dann mit potentiell querempfindlichen Phosphonaten derselben Konzentration. Es ist zu erkennen, dass der Sensor recht selektiv auf das geprägte Dimethylmethylphosphonat anspricht und nur vergleichsweise minimale Frequenzerniedrigungen bei Zugabe der anderen Phosphorsäureester zeigt. Sogar Diisopropylmethylphosphonat bewirkt nicht mehr als 4 Hz im Gegensatz zu dem mit DMMP erlangten Effekt, der 9 Hz beträgt. Dies spricht dafür, dass es sowohl aufgrund der unterschiedlichen Größen als auch der unterschiedlichen chemischen Strukturen zu einer selektiven Einlagerung in die sensitive Schicht kommt. DIMP zeigt von den potentiell querempfindlichen Substanzen den größten Messeffekt, da es die größte Masse besitzt. Die Querselektivitätsmessungen des DMMP – Sensors zeigt sehr gute Ergebnisse bereits bei Begasung mit relativ kleinen Konzentrationen von unterschiedlichen Phosphorsäureestern wie aus der Abb. 46 ersichtlich ist.

Abb. 47 zeigt ein Balkendiagramm in dem die relativen Frequenzantworten verschiedener Phosphorsäureesters – Sensoren auf DMMP dargestellt sind. Zu den verwendeten Templatmolekülen für die Prägung gehören Dimethylmethyl - phosphonat, Diisopropylmethylphosphonat, Dimethylphosphit, Diethylethyl - phosphonat, Diethylmethylphosphonat und Dimethylsulfat. Die Querselektivitäts - messungen wurden in der Gasphase durchgeführt. Die verschiedenen Phosphor - säureester – Sensoren als auch die Sulfat - Sensoren wurden einer Konzentration von 1ppm an Dimethylmethylphosphonat ausgesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die jeweiligen Sensoren eine hohe Selektivität aufweisen und der DMMP – Sensor geprägt mit Dimethylmethylphosphonat sehr gut auf den Analyten anspricht.

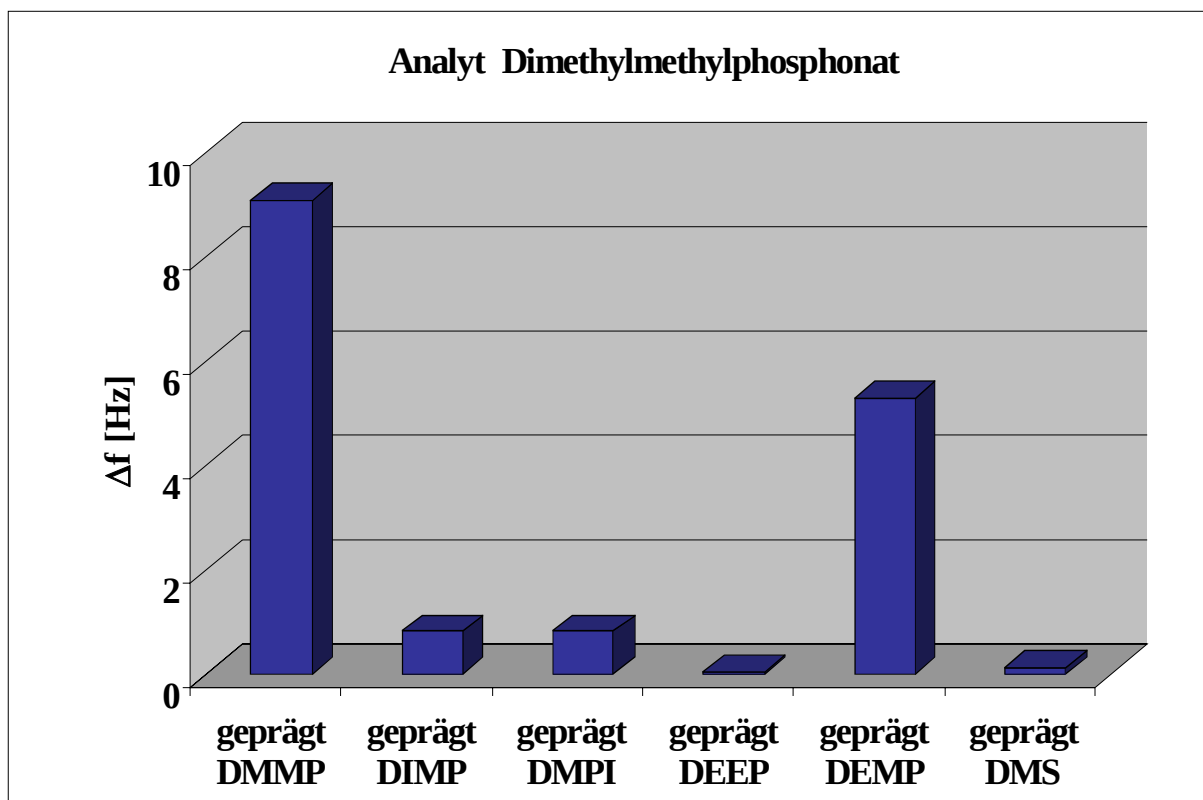


Abb. 47: Darstellung der relativen Sensorantworten von verschiedenen Sensoren (mit unterschiedlichen Templaten geprägt) auf Dimethylmethylphosphonat. Die Sensorschichten wurden jeweils mit 10 w% Dimethylmethylphosphonat, Diisopropylmethylphosphonat, Dimethylphosphit, Diethylethylphosphonat und Diethylmethylphosphonat und Dimethylsulfat als Templat geprägt. Das Porogen war Diphenylmethan (10 w%). Schichtdicke des Polyurethans auf beiden Seiten der Messelektrode beträgt 50 nm.

9.2 QMB Messungen von DIMP

Als nächster Schritt wurde versucht QMB Messungen mit einem DIMP – Sensors durchzuführen. Zu diesem Zweck wird durch Molekulares Prägen mit Diisopropyl - methylphosphonat als Templat eine Polymerschicht hergestellt. Mit dem so erzeugten Polyurethan wurde die Messelektrode des DIMP - Sensors beidseitig beschichtet und die Goldelektrode als Referenz herangezogen. Die Generierung der sensitiven Schicht war ähnlich wie bei Herstellung von Polymerschichten für den DMMP – Sensors mit der Ausnahme, dass hier als Templat DIMP verwendet wurde.

In Abb. 48 sind die massensensitiven Effekte der Mess – und Referenzelektrode des DIMP – Sensors gemessen bei unterschiedlichen Konzentrationen an Diisopropyl - methylphosphonat dargestellt. Es wurde bei Begasung mit 5ppm, 3ppm, 1ppm und

0.5ppm an Analyt (DIMP) (Abb. 48) gemessen. Bei der Herstellung des Polyurethans wurde in dem Fall (Abb. 48) kein Porogen zugesetzt. Um den Einfluss des Porogens auf die Empfindlichkeit der sensitiven Schicht und damit die Größe der Frequenzantworten des Sensors bei Begasung mit entsprechenden Konzentrationen an Analyten zu testen, wurde mit und ohne Porogen gemessen. Die sensitive Schicht wurde jeweils mit einer Dicke von 50 nm auf beiden Seiten der Messelektrode aufgetragen. Die Referenzelektrode wurde unbeschichtet belassen. Während des Messverfahrens wurde die gesamte Gasmischapparatur über einen Wasserkreislauf thermostatisiert um die störenden Umgebungseinflüsse durch Temperaturschwankungen zu minimieren.

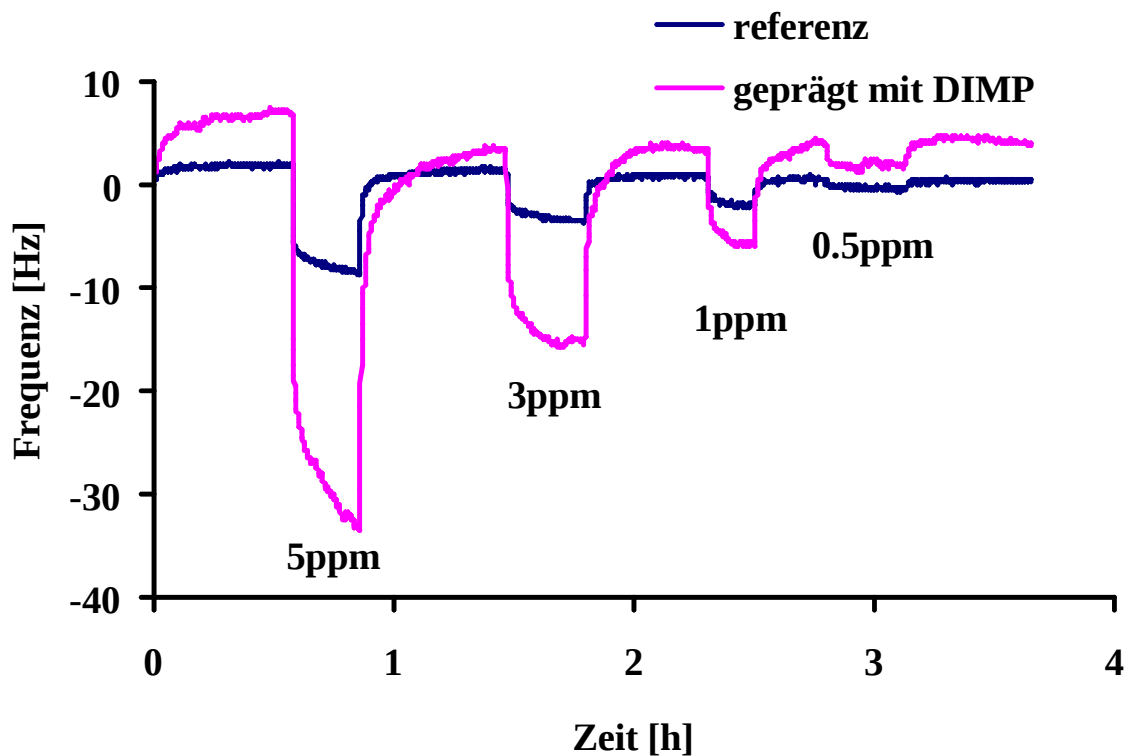


Abb. 48: Gasphasenmessung durchgeführt bei unterschiedlichen Konzentrationen an Diisopropylmethylphosphonat, das hier auch als Templat verwendet wurde. In diesem Fall wurde die sensitive Schicht ohne Porogen verwendet. Die Schichtdicke des geprägten Polyurethans beträgt insgesamt 100 nm, da die Messelektrode beidseitig mit einer jeweils 50 nm dicke Schicht beschichtet wurde. Die Referenzelektrode wurde unbeschichtet belassen. Die gesamte Gasmischapparatur wurde während der Messung auf 24°C thermostatisiert.

Die Messergebnisse in Abb. 48 zeigen im Vergleich mit den Messergebnissen bei Begasung des DIMP - Sensors mit einer Konzentration von 3ppm an Diisopropylmethylphosphonat um 140 Hz kleinere Effekte und bei Begasung von 1ppm an Analyt

zeigte der Sensor einen um 35 Hz kleineren Frequenzabfall. Vergleicht man die erhaltenen massensensitive Effekte des Sensors (Abb. 48) mit den Messergebnissen in Abb. 53 und Abb. 55 erhält man bei Begasung von 5ppm, 3ppm, 1ppm an Dimethylmethylphosphonat viel kleinere Effekte als bei Begasung mit Diisopropylmethylphosphonat. Bei Begasung mit einer Konzentration von 0.05ppm wurde kein Frequenzabfall beobachtet. Dafür konnte bei der Messung mit dem DIMP – Sensor in den unten gezeigten Abbildungen (Ergebnisse gezeigt in Abb. 50 und Abb. 53) bis zur Nachweisgrenze von 0.05ppm gemessen werden. Dieses Sensorverhalten ist drauf zurück zu führen, dass bei der Herstellung des Polyurethans kein Porogen zugesetzt wurde. Denn durch die Zugabe von verschiedenen Porogenen kann die Porosität der selektiven Schicht erhöht werden. Dieses führt zur Verbesserung der Zugänglichkeit für die Analyten zu den entsprechenden Kavitäten und damit auch zur Steigerung der Empfindlichkeit des Sensors.

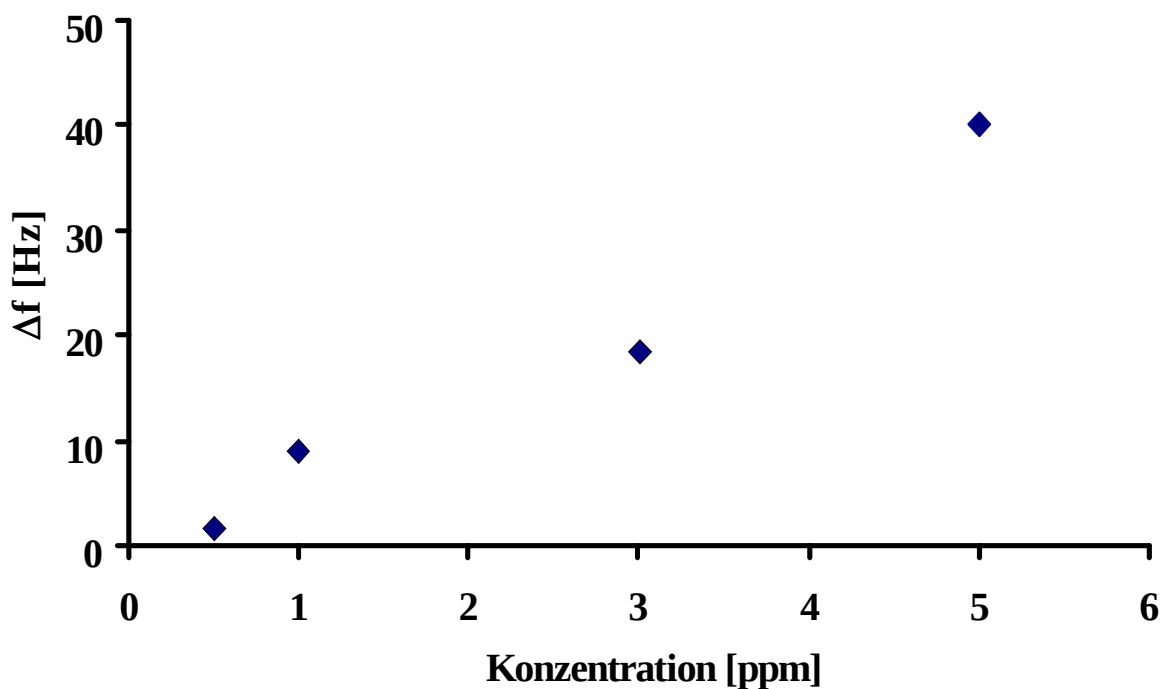


Abb. 49: Darstellung der Kennlinie eines DIMP – Sensors gemessen bei Begasung mit unterschiedlichen Konzentrationen an Analyt der in dem Fall auch als Templat verwendet wurde. Aufgetragen ist die Netto-Frequenzantwort gegen die Konzentration von Diisopropylmethylphosphonat. Die Messelektrode wurde beidseitig mit einer jeweils 50 nm dicke Schicht beschichtet. In dem Fall wurde kein Porogen eingesetzt. Die Messung hat man bei 24°C durchgeführt.

In Abb. 49 ist die Sensorkennlinie des DIMP – Sensors aus Abb. 48 in Abhängigkeit der Konzentration dargestellt. Die Konzentrationen wurden gegen die Frequenz -änderung aufgetragen und entsprechen jeweils 0.5ppm, 1ppm, 3ppm und 5ppm an Diisopropylmethylphosphonat. Aus Abb. 49 ist ersichtlich, dass sich der Sensoreffekt auch bei den höchsten gemessenen Konzentrationen in einem linearen Bereich befindet, was dafür spricht, dass das Aufnahmevermögen der Polyurethanschicht noch nicht ausgeschöpft ist.

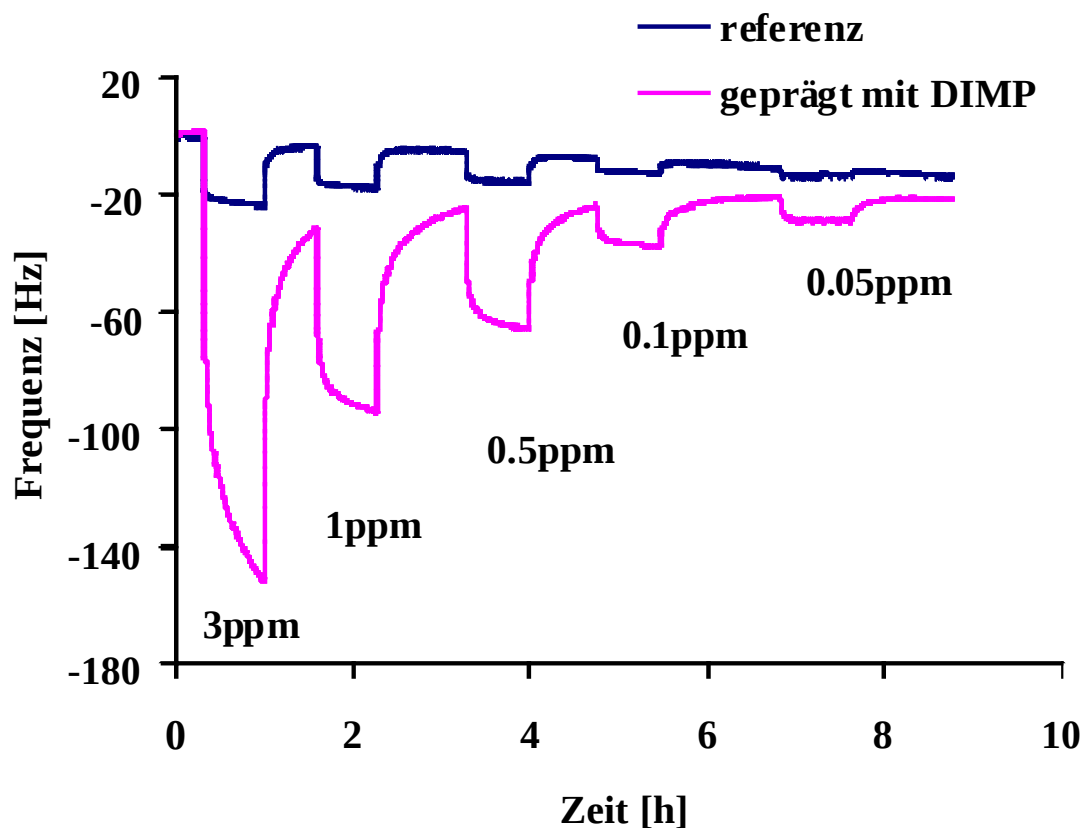


Abb. 50: Gasphasenmessung bei Konzentrationen von 3ppm, 1ppm, 0.5ppm, 0.05ppm an Diisopropylmethylphosphonat. Die Messelektrode wurde mit Polyurethan beschichtet das mit DIMP geprägt war. Die Schichtdicke betrug insgesamt 100 nm, wobei Ober- und Unterseite der Messelektrode mit jeweils 50 nm beschichtet wurden. In dem Fall wurde 10 w% an Diphenylmethan als Porogen verwendet. Gemessen wurde bei 24°C.

In Abb. 50 sind die Frequenzantworten der Mess - und Referenzelektrode gemessen bei den verschiedenen Konzentrationen an Analyt gezeigt. Man erkennt eine Abhängigkeit der Sensorantwort auf die Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen an Analyt. Die Messelektrode wurde beidseitig mit einer sensitiven Schicht

von 50 nm beschichtet, die Referenzelektrode unbeschichtet belassen. Zu beachten ist hier, dass die massensensitiven Effekte in Abb. 50 größer sind als die von Dimethylmethylphosphonaten der Grund hierfür ist, dass das Molekulargewicht von Diisopropylmethylphosphonat beträchtlich höher ist.

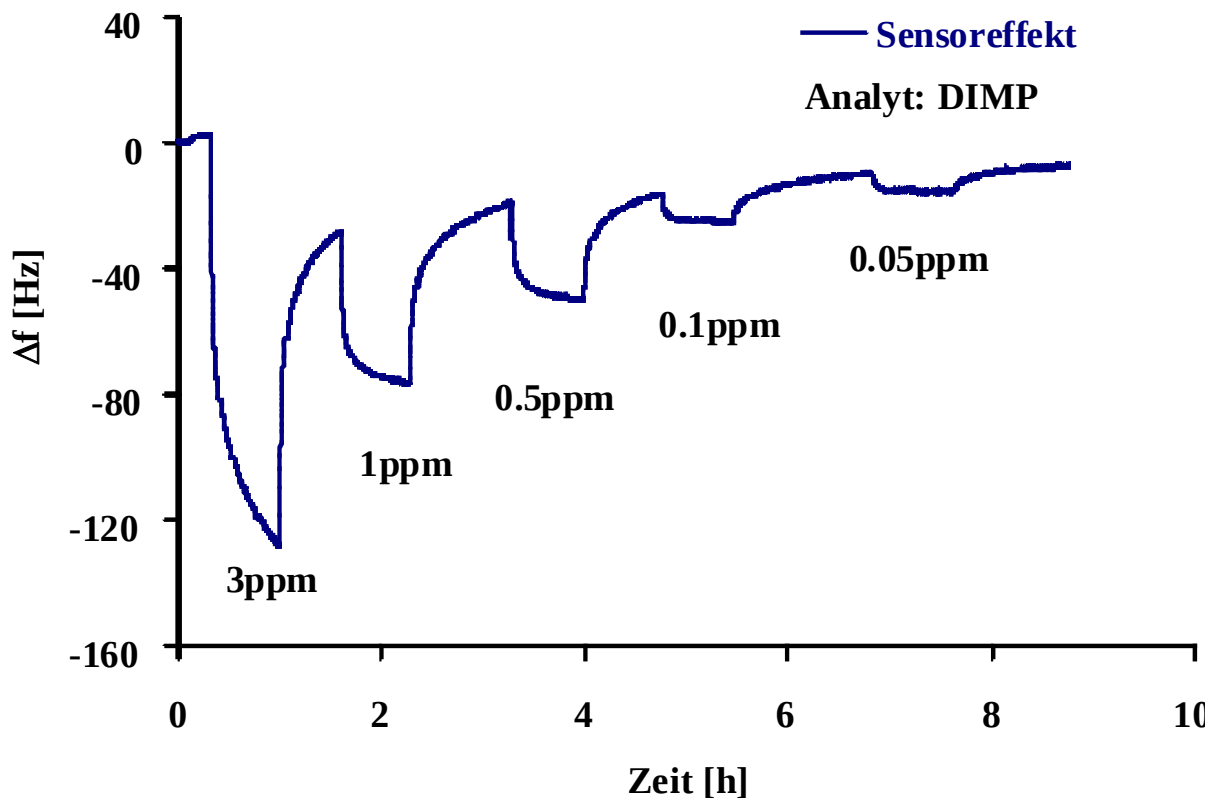


Abb. 51: Differenzkurve gemessen bei folgenden Konzentrationen: 3ppm, 1ppm, 0,5ppm, 0,1ppm und 0,05ppm an Diisopropylmethylphosphonat. Die Polyurethanschichtdicke auf der Messelektrode beträgt in Summe 100 nm, da sie beidseitig mit 50 nm beschichtet wurde. Das verwendete Porogen war in dem Fall Diphenylmethan (10 w%). Die Messzelle wurde auf 24°C thermostatisiert.

Abb. 51 zeigt die Differenzkurve der Messergebnisse von Abb. 50. Die folgende Messung wurde in der Gasphase bei Begasung mit Konzentrationen von 3ppm, 1ppm, 0,5ppm, 0,1ppm, und 0,05ppm an Diisopropylmethylphosphonat durchgeführt. Während des Messverfahrens wurde die gesamte Gasmischapparatur über einen Wasserkreislauf thermostatisiert um die Temperatureinflüsse zu minimieren. Auf die Messelektrode wurde Polyurethan als sensitive Schicht beidseitig mit einer Dicke von 50 nm aufgetragen. Diphenylmethan (10 w%) hat man als Porogen zugesetzt und als

Templat wurde Diisopropylmethylphosphonat verwendet. Man erkennt eine Abhängigkeit der Sensorantworten auf die Zuleitung von unterschiedlichen Konzentrationen an Diisopropylmethylphosphonat. Aus den Ergebnissen der Differenzkurve in Abb. 51 läßt sich ableiten, daß der DIMP – Sensor sehr gut auf den Analyten anspricht und auch im Bereich sehr kleiner Konzentrationen – bis 0,05ppm - relativ gute Effekte zeigt.

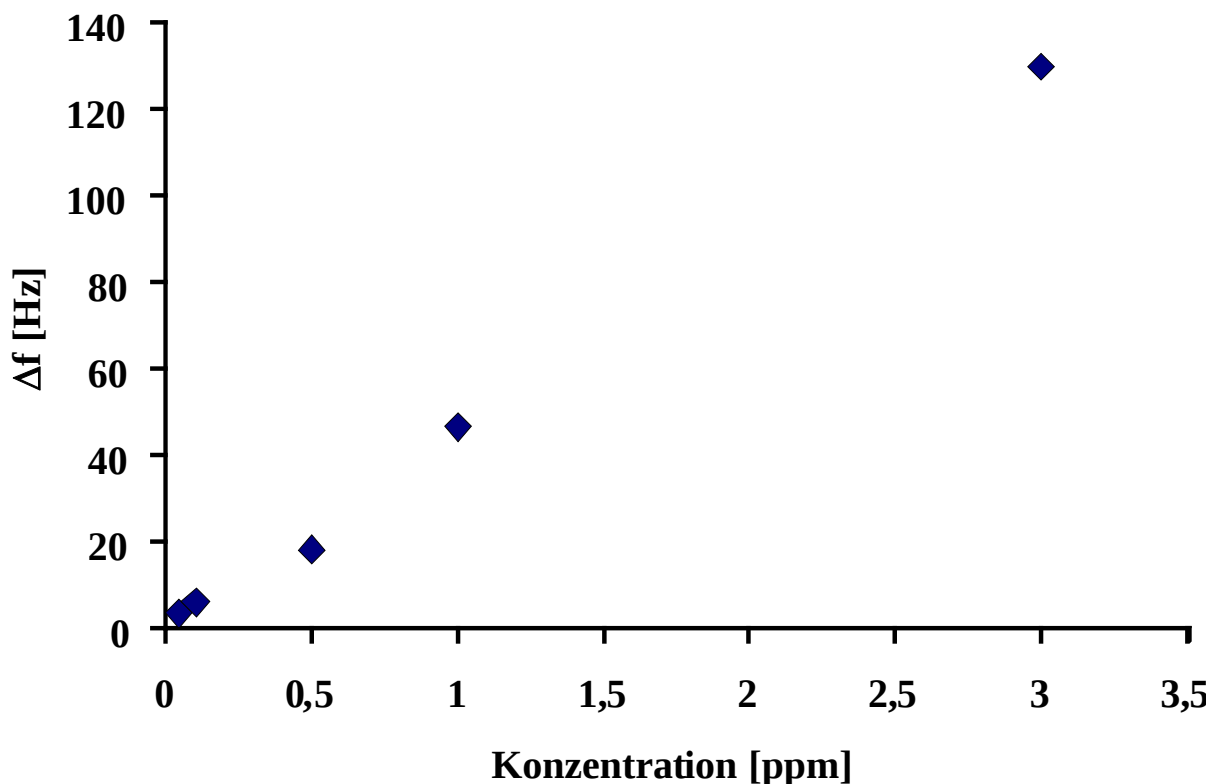


Abb. 52: Darstellung der Kennlinie eines DIMP – Sensors gemessen bei Begasung mit verschiedenen Konzentrationen an Analyt der in dem Fall auch als Templat verwendet wurde. Aufgetragen ist die Netto-Frequenzantwort gegen die Konzentration von Diisopropyl - methylphosphonat in Form eines Punktediagramms. Auf die Messelektrode wurde eine sensitive Schicht mit einer Dicke von 100 nm aufgetragen, wobei beide Seiten der Elektrode mit jeweils 50 nm beschichtet wurden. Als Porogen wurde 10 w% an Diphenylmethan eingesetzt. Die Messung wurde bei 24°C durchgeführt

Eine Kennlinie eines DIMP – Sensors sind in der Abb. 52 gezeigt. Aufgetragen ist die Netto-Frequenzantwort gegen die Konzentration von Diisopropylmethylphosphonat. Auch bei Zugabe der höchsten gemessenen Konzentration befindet sich die Sensorkennlinie noch im linearen Bereich.

Als nächstes wurde bei der Herstellung der sensitiven Schicht für DIMP – Sensoren ein anderes Porogen verwendet, nämlich Pyren. Die Messergebnisse der massensensitiven Effekte von DIMP - Sensoren gemessen bei Begasung mit verschiedenen Konzentrationen an Dimethylmethylphosphonat als Analyt sind in Abb. 53 dargestellt. An den Frequenzantworten kann man erkennen, dass der Sensor auch gute Signale bei sehr kleinen Konzentrationen liefert. Bei 0.05ppm beträgt der Frequenzabfall 4 Hz bei der Messelektrode. Wenn man bedenkt, dass das Rauschen in der Gasphase bei ca. 0.1 Hz liegt, ist die erreichbare Frequenzantwort bei kleinen Konzentrationen (Abb. 53) zufriedenstellend. Die zu der Abb. 53 gehörige Sensor - kennlinie ist in Abb. 54 dargestellt.

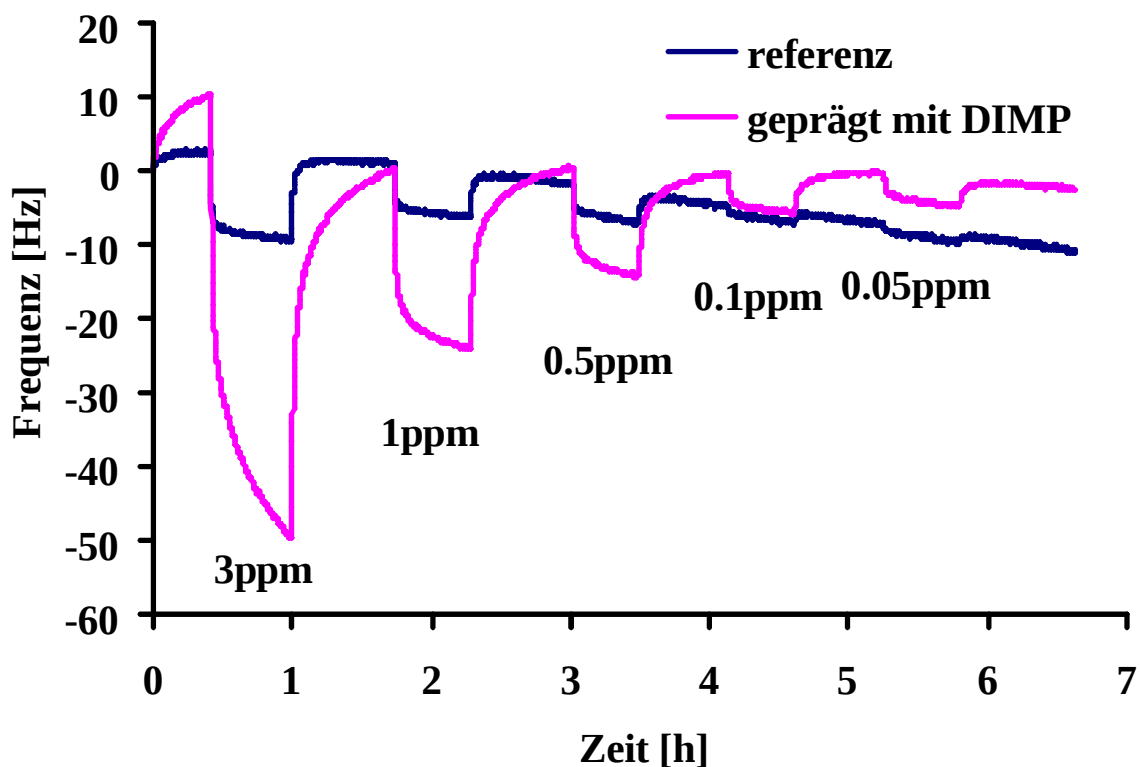


Abb. 53: Gasphasenmessung durchgeführt bei unterschiedlichen Konzentrationen an Diisopropylmethylphosphonat, das hier auch als Templat verwendet wurde. Die Schichtdicke des geprägten Polyurethans beträgt insgesamt 100 nm da die Messelektrode beidseitig mit einer jeweils 50 nm dicke Schicht beschichtet wurde. Die gesamte Gasmischapparatur wurde während der Messung auf 24°C thermostatisiert. Das verwendete Porogen war in diesem Fall Pyren (10 w%).

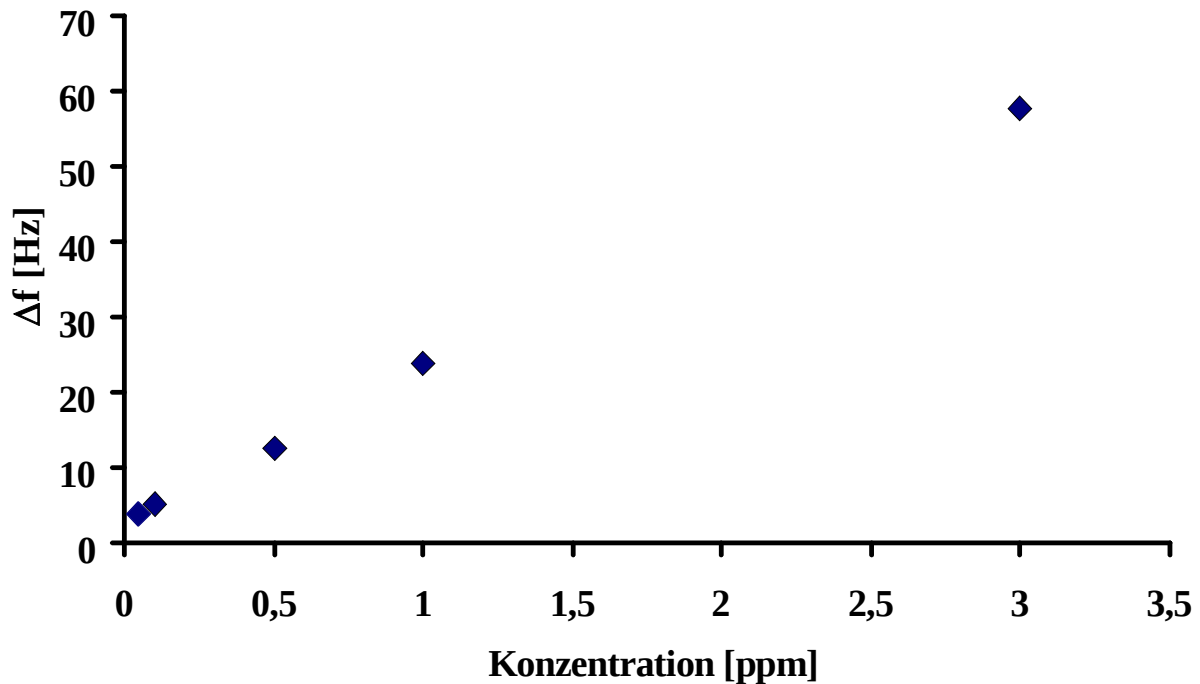


Abb. 54: Darstellung der Sensorkennlinie, die bei Konzentrationen von 0.05ppm, 0.1ppm, 0.5ppm, 1ppm, 3ppm Diisopropylmethylphosphonat gemessen wurden. Die Dicke der sensitiven Schicht beträgt insgesamt 100 nm, wobei die Messelektrode beidseitig mit je 50 nm beschichtet wurde. Der Polyurethanfilm wurde durch Molekulares Prägen mit DIMP generiert. Als Porogen fungiert hier Pyren (10 w%). Die Messung wurde bei 24°C durchgeführt.

In der Abb. 54 sind die Frequenzantworten der Messelektrode aus Abb. 53 in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Die Messelektrode wurde beidseitig mit einer Polyurethanschicht von 50 nm beschichtet. Die Konzentrationen, die gegen die Frequenz aufgetragen sind, betragen 0.1ppm, 0.5ppm, 1ppm, 3ppm und 5ppm. Aus Abb. 54 ist zu erkennen, dass sich der Sensoreffekt bei Anstieg der Konzentration im linearen Bereich befindet, was darauf hinweist, dass das Aufnahmevermögen der sensitiven Schicht noch nicht erschöpft ist.

Die folgende Messung in Abb. 55 wurde in der Gasphase durchgeführt. Bei dem DIMP – Sensors beschichtet man die Messelektrode beidseitig mit einer sensitiven Schicht, in der das Buckminster-Fulleren (C_{60}) als Porogen eingesetzt wurde. Der hier verwendete Analyt wurde auch gleichzeitig als Templat für das Molekulare Prägen der Polyurethanschicht eingesetzt. Bei der Gasphasenmessung wurde der Sensor unterschiedlichen Konzentrationen an Diisopropylmethylphosphonat ausgesetzt. Die

gesamte Gasmischapparatur war während der Messung über einen Wasserkreislauf thermostatisiert.

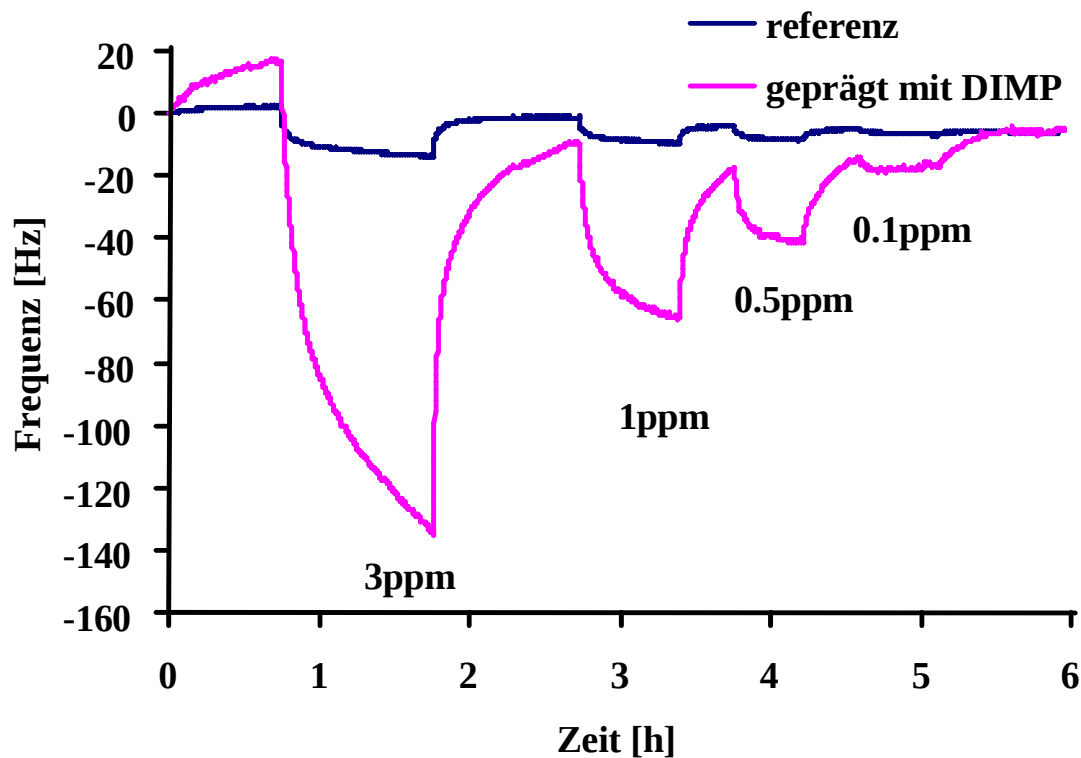


Abb. 55: Darstellung der Sensorantworten eines DIMP – Sensors. Die Messung wurde in der Gasphase mit verschiedenen Konzentrationen an Diisopropylmethylphosphonat durchgeführt. Der Polyurethanfilm wurde mit DIMP geprägt, welches gleichzeitig auch der Analyt war. Die Schichtdicke liegt bei 100 nm, es wurden beider Seiten der Messelektrode jeweils mit 50 nm beschichtet. Das verwendete Porogen war 10 w% Fulleren. Die gesamte Gasmischapparatur war während der Messung über Wasserkreislauf thermostatisiert.

Bei der Messung in Abb. 55 zeigt sich bei der Begasung mit Konzentrationen von 3ppm, 1ppm und 0.1ppm an Diisopropylmethylphosphonat ein stärkerer Frequenz - abfall als in Abb. 53. Die niedrigeren Frequenzantworten sind darauf zurückzuführen, dass die sensitive Schicht in der Pyren (10 w%) als Porogen zugefügt wurde, weniger Porosität aufweist als die Schicht in der Fulleren verwendet wurde. Der Grund dafür liegt höchst wahrscheinlich in der Geometrie der Moleküle, da Pyren eine planare Struktur, Fulleren hingegen die eines abgestumpften Ikosaeders aufweist. Die zu den massensensitiven Effekten des DIMP - Sensors in Abb. 55 zugehörige Sensorkennlinie ist in Abb. 56 dargestellt.

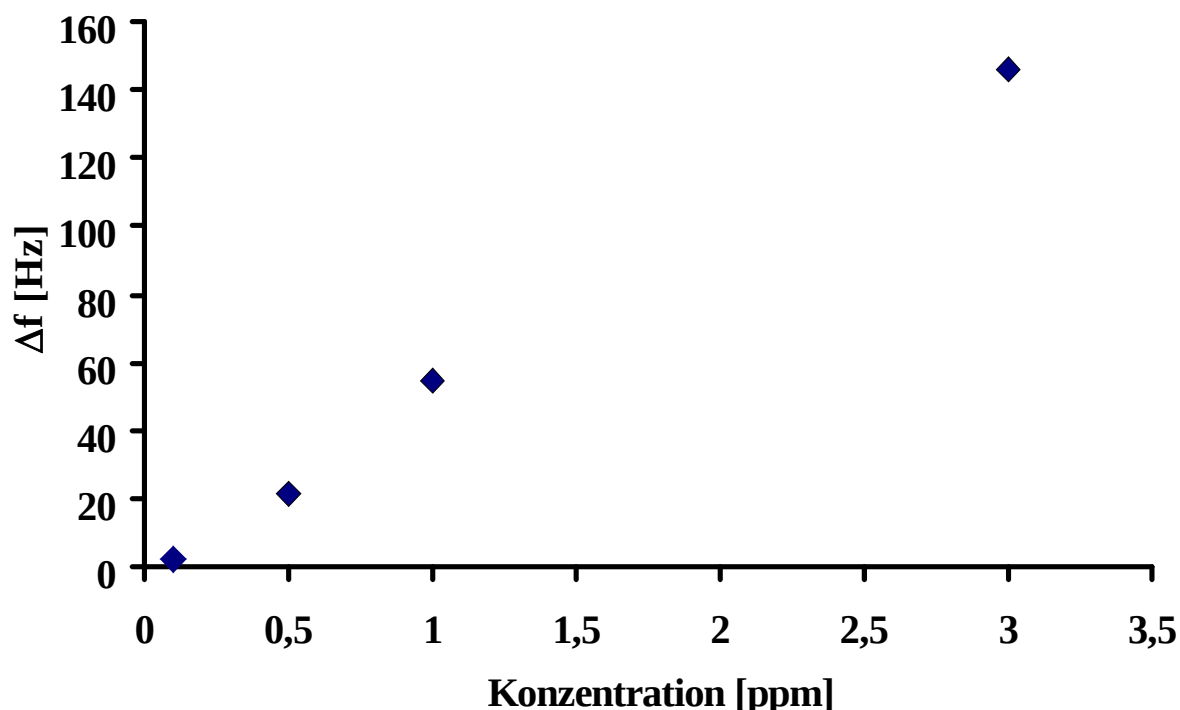


Abb. 56: Sensorkennlinie gemessen bei Konzentrationen von 0,05ppm, 0,1ppm, 0,5ppm, 1ppm, 3ppm Diisopropylmethylphosphonat. Die sensitive Schicht der Messelektrode wurde durch Molekulares Prägen mit DIMP hergestellt. Als Porogen fungiert hier Buckminster – Fulleren (C_{60}). Die Dicke der sensitiven Schicht beträgt 100 nm, wobei beide Seiten der Messelektrode jeweils mit 50 nm gecoated wurden. Die Messung wurde bei 24°C durchgeführt.

Es konnte anhand der erhaltenen Messergebnisse in Abb. 50, Abb.53 und Abb.55 gezeigt werden, dass die DIMP – Sensoren - bei denen zur Polyurethanschicht ein Porogen zugesetzt wurde - viel besser auf den Analyten ansprechen und sehr gute Signalantworten bis 0,05ppm zeigen. Man erkennt (Abb. 50, Abb.53 und Abb.55) bei Begasung mit Konzentrationen unter 1ppm mit Diisopropylmethylphosphonat, dass sich eine Frequenzerniedrigung auf der geprägten Elektrode innerhalb kürzester Zeit auf einen konstanten Wert einstellt. Die Auslagerung passiert ebenfalls schnell, was der rasche Wiederanstieg der Frequenz nach dem Spülen des QMB mit trockener Luft zeigt.

9.3 Querselektivität des DIMP – Sensors

Als nächstes wurde der DIMP – Sensor auf die Querselektivität mit anderem Phosphorsäureestern getestet. Für diesen Versuch (Abb. 57) wurde die Messelektrode des DIMP – Sensors mit einem Polymer beschichtet, das mit Diisopropylmethyl -

phosphonat als Templat geprägt wurde. In der Abb. 57 sind in Form eines Balkendiagramms die relativen Frequenzantworten des DIMP - Sensors auf Dimethylmethylphosphonat (DMMP), Diisopropylmethylphosphonat (DIMP), Dimethylphosphit (DMPI), Diethylethylphosphonat (DEEP) und Diethylmethylphosphonat (DEMP) zusammengefasst. Die Messungen wurden in der Gasphase durchgeführt. Der DIMP - Sensor wurde der Konzentration von 1ppm an Phosphorsäureester ausgesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass der Sensor sehr gut auf das Templat (Diisopropylmethylphosphonat) anspricht und eine hohe Selektivität besitzt.

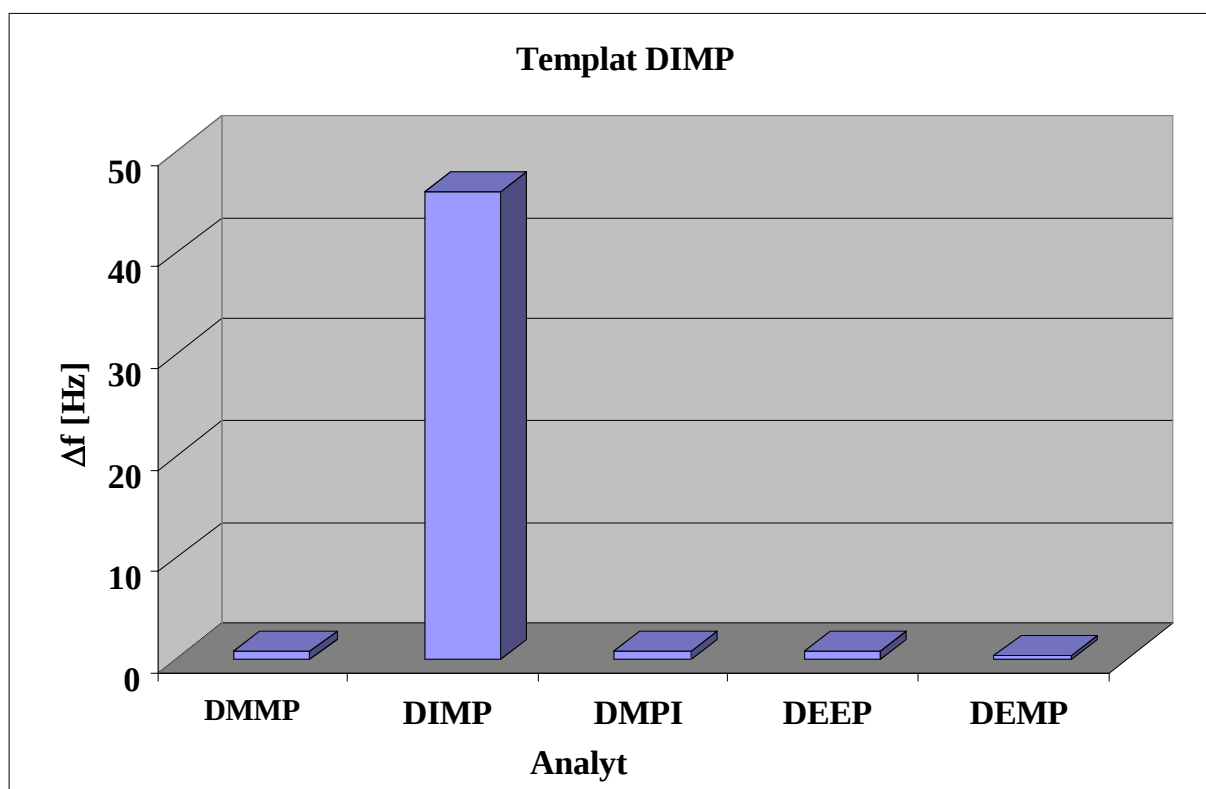


Abb. 57: Darstellung der Frequenzantworten des DIMP Sensors. Der Sensor wurde jeweils mit 1ppm an Dimethylmethylphosphonat (DMMP), Diisopropylmethylphosphonat (DIMP), Dimethylphosphit (DMPI), Diethylethylphosphonat (DEEP), Diethylmethylphosphonat (DEMP) begast. Die Dicke der sensitiven Schicht des Chemosensors auf den beiden Seiten der Messelektrode beträgt 50 nm. Das Polyurethan hat 10 w% an Diphenylmethan beinhaltet.

In Abb. 58 sind die massensensitiven Effekte der jeweiligen Analyte an verschiedenen Chemosensoren gezeigt, die mit entsprechenden Phosphorsäureestern und Dimethylsulfat geprägt wurden. Als Templat wurden jeweils Dimethylmethylphosphonat, Diisopropylmethylphosphonat, Dimethylphosphit, Diethylethylphosphonat, Diethylmethylphosphonat und Dimethylsulfat für die Bulk - Prägung verwendet. Die

Querempfindlichkeitsmessungen wurden in der Gasphase durchgeführt. Die Sensoren wurden jeweils einer Konzentration von 1ppm an Diisopropylmethylphosphonat ausgesetzt. Man kann aus dem Balkendiagramm deutlich erkennen, dass die jeweiligen Sensoren eine hohe Selektivität aufweisen (etwa Faktor 10). Mit dem DIMP – Sensor, geprägt mit Dimethylmethylphosphonat, konnte eine sehr hohe Sensitivität gegenüber dem Analyten erreicht werden.

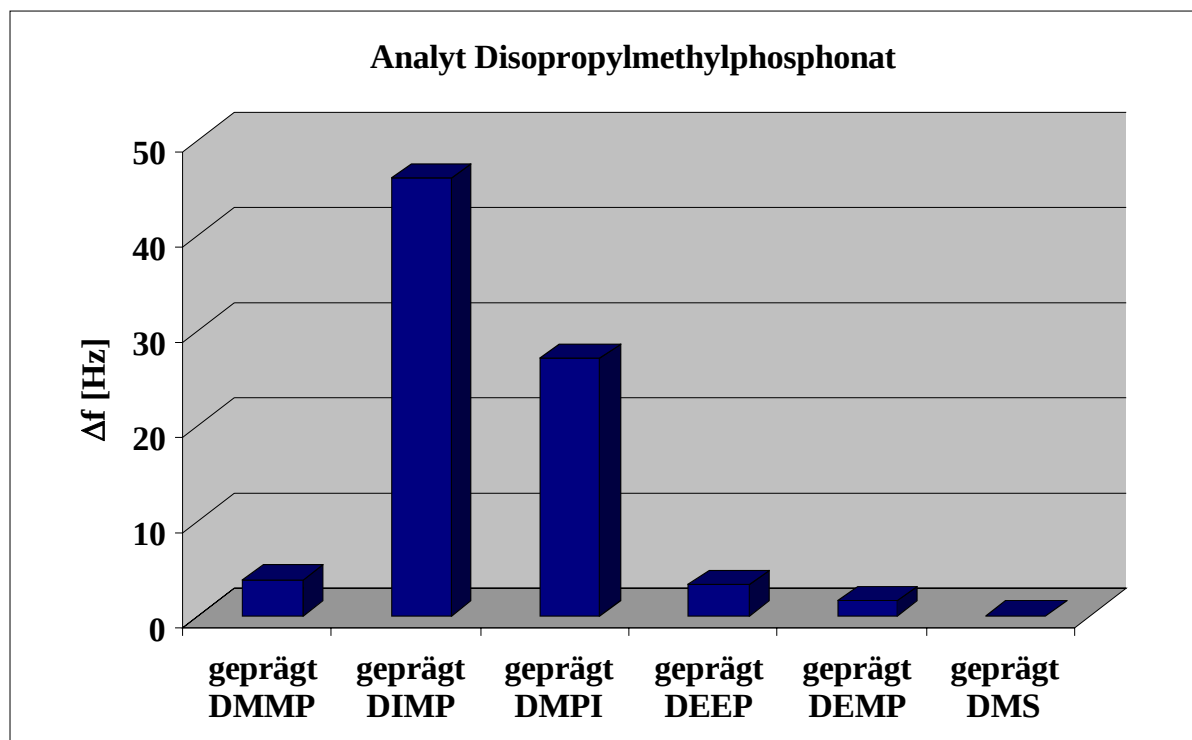


Abb. 58: Darstellung der massensensitiven Frequenzantworten von unterschiedlichen Phosphorsäureestern - und Diemethylsulfat - Sensoren auf den Analyten nämlich Diisopropyl - methylphosphonat. Die Sensorschichten wurden jeweils mit 10 w% an DMMP, DIMP, DMPI, DEEP, DEMP, DMS als Templat geprägt und die Schichtdicke beträgt in Summe 100 nm, da die beiden Seiten der Messelektrode mit 50 nm beschichtet wurden. Die Sensoren wurden jeweils mit 1ppm an Diisopropylmethylphosphonat begast. Das Porogen war Diphenylmethan (10 w%).

9.4 Querempfindlichkeit des DMMP und DIMP – Sensors.

In Abb. 59 sind die Resultate der Querempfindlichkeit von Dimethylmethyl - phosphonat und Diisopropylmethylphosphonat bei 1ppm als relative prozentuelle Effekte in Form eines Balkendiagramms dargestellt. Zur Bestimmung der Selektivität zwischen den beiden Analyten wurde die sensitive Schicht jeweils durch Anwendung von Molekularem Prägen (einmal mit Dimethylmethylphosphonat als Templat geprägt und einmal mit Disopropylmethylphosphonat als Templat geprägt) hergestellt. Die

Schichtdicken betragen 100 nm. Während der Gasphasenmessungen wurde die gesamte Gasmischapparatur über einen Wasserkreislauf auf 24°C thermostatisiert. Aus der Abb. 59 kann man deutlich erkennen, dass man für jenen Phosphorsäureester, welcher als Templat verwendet wurde, auch die höchste Signalantwort des Chemosensors erhält. Wie aus dem Balkendiagramm in Abb. 59 zu erkennen ist, liegt die relative Sensorsantwort der Dimethylmethylphosphonate im Verhältnis zum Templat – DIMP bei 3%, hingegen die von Diisopropylmethylphosphonat im Verhältnis zum Analyten liegt bei 40%. Die Prägung mit den Phosphonaten DIMP und DMMP zeigt eine gute Sensitivität für das jeweilige Phosphonat und eine geringe Querempfindlichkeit zu dem jeweils anderen auf. Zusammenfassend kann man sagen, dass sich die Methode der Quarzmikrowaage in Verbindung mit Molekularem Prägen von sensiblen Schichten eine gute Möglichkeit zur Identifizierung und Differenzierung der Phosphorsäureester darstellt.

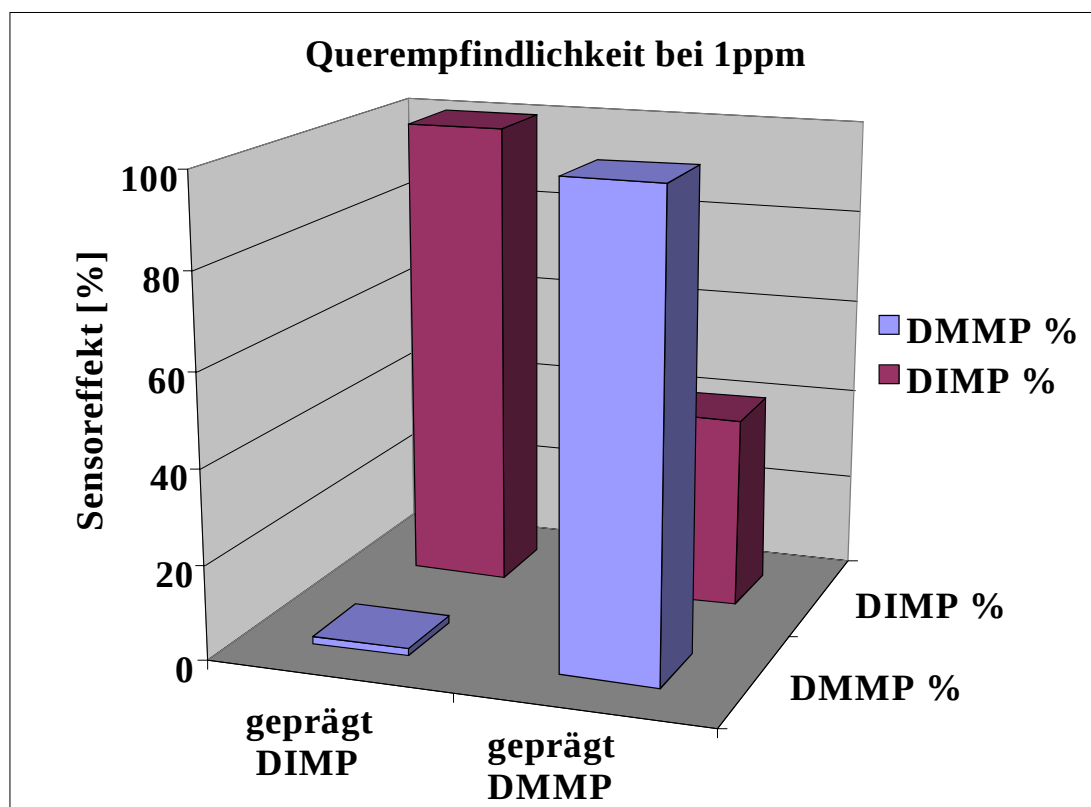


Abb. 59: Zusammenfassung der Querselektivitätsmessung von Dimethylmethylphosphonat und Diisopropylmethylphosphonat. Darstellung der Frequenzantworten als relative prozentuelle Effekte gemessen jeweils bei Konzentrationen von 1ppm. Das Polyurethan hat 10 w% an Diphenylmethan als Porogen und 10 w% am jeweiligen Templat beinhaltet.

9.5 Massensensitive Detektion von Phosphorsäureestern

9.5.1 Diethylmethylphosphonat

In nachfolgender Messung (Abb. 60) wurde die Sensitivität des DEMP - Sensors bei Konzentrationen von 5ppm, 3ppm und 1ppm an Diethylmethylphosphonat getestet. Die Messung wurde in der Gasphase durchgeführt mit einem Schwingquarz, bei dem beide Seiten der Messelektrode mit einer jeweils 50nm dicken Schicht belegt und eine Referenzelektrode ohne Beschichtung belassen wurden. Die Generierung der sensitiven Schicht war genauso wie beim DMMP – Sensor, mit der Ausnahme, dass als Templat Diethylmethylphosphonat und als Porogen Diphenylmethan verwendet wurden. Die zu den Messergebnissen in Abb. 60 gehörige Sensorkennlinie ist in Abb. 61 gezeigt.

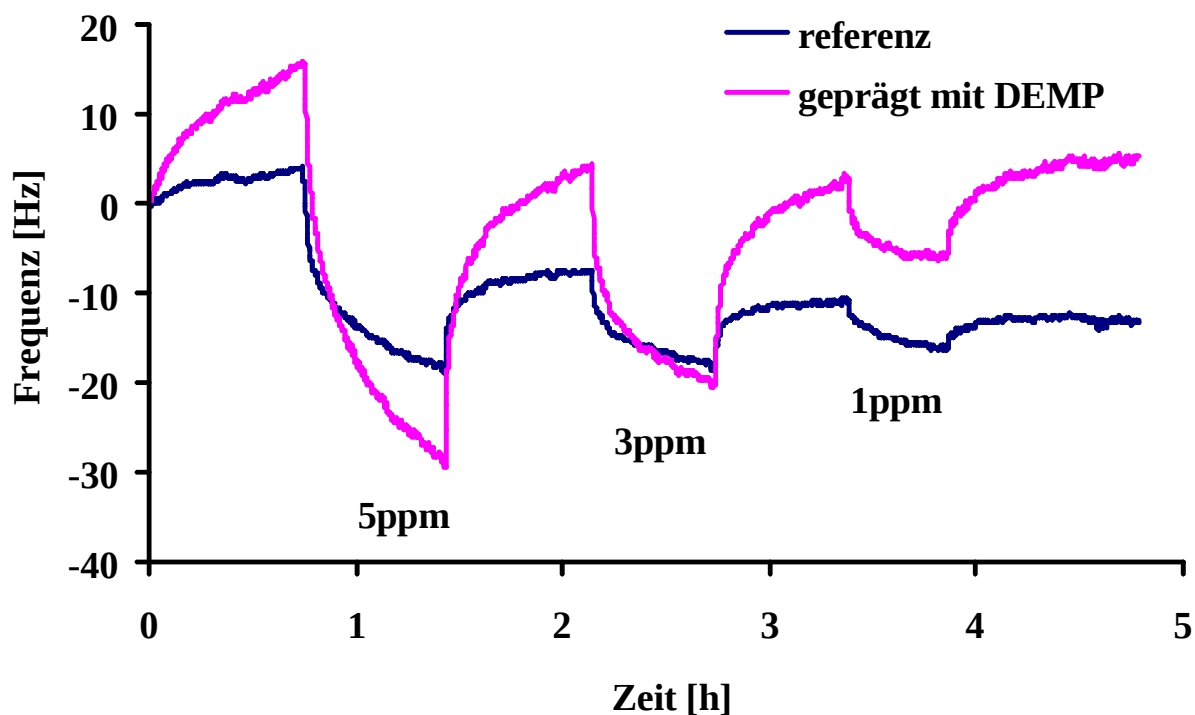


Abb. 60: Gasphasenmessung einer beidseitig mit einer jeweils 50 nm dicken Schicht belegten Messelektrode und einer Referenzelektrode ohne Beschichtung. Die Signalantworten wurden bei unterschiedlichen Konzentrationen an Diethylmethylphosphonat bei 24°C durchgeführt. Das eingesetzte Porogen war die Diphenylmethan (10 w%).

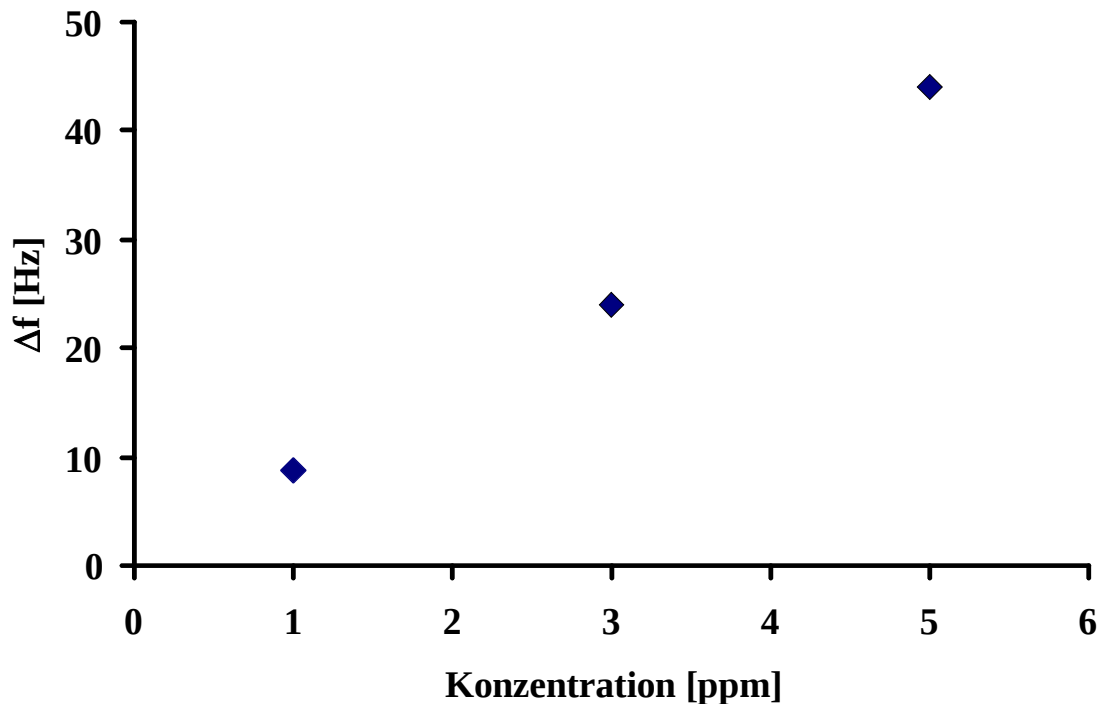


Abb. 61: Sensorckenlinie gemessen bei Konzentrationen an Diethylmethylphosphonat von 1ppm, 3ppm, 5ppm bei 24°C. Die Dicke der Schicht einer beidseitig beschichteten Messelektrode liegt insgesamt bei 100 nm, da beide Seiten jeweils mit 50 nm belegt wurden. In dem Fall wurde 10 w% an Diphenylmethan als Porogen bei der Herstellung der sensitiven Schicht zugesetzt.

Als nächster Schritt wurde die Querselektivität des DEMP – Sensors gegenüber anderen Phosphorsäuren getestet. In Abb. 62 sind die Messungen an einer mit Diethylmethylphosphonat geprägten Polyurethanschicht in Form eines Balkendiagramms zusammengefasst. Der DEMP – Sensor wurde einer Konzentration von jeweils 1ppm an Dimethylmethylphosphonat (DMMP) und Diisopropylmethylphosphonat (DIMP), sowie Dimethylphosphit (DMPI), Diethylethylphosphonat (DEEP) und Diethylmethylphosphonat (DEMP) ausgesetzt. Bei Begasung mit Dimethyl - methylphosphonat erhält man bei gleicher Konzentration eine relativ hohe Querempfindlichkeit. Dennoch hat der Sensor gegenüber anderen Phosphorsäureestern eine relativ gute Selektivität gezeigt.

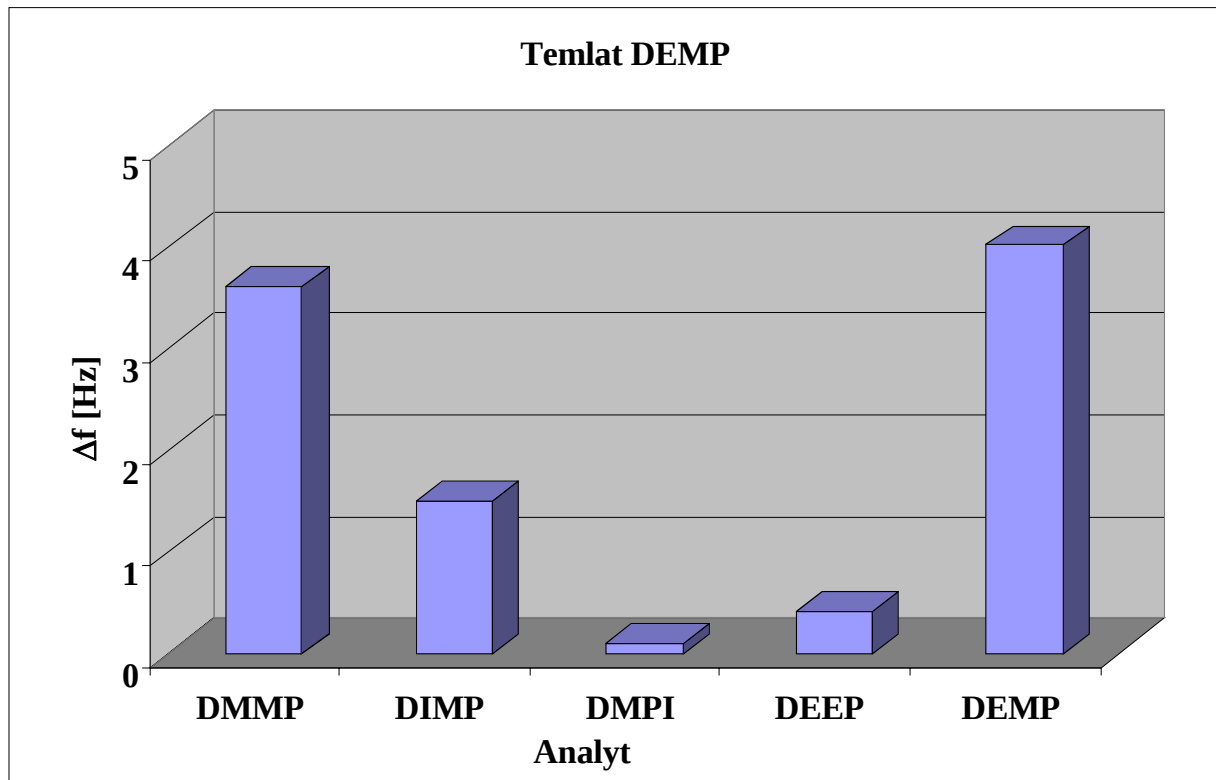


Abb. 62: Darstellung der relativen Frequenzantworten des Diethylmethylphosphonat Sensors in einem Balkendiagramm. Der Sensor wurde jeweils mit 1ppm an DMMP, DIMP, DMPI, DEEP, DEMP begast. Die Schichtdicke des Polyurethans beträgt auf beiden Seiten der Messelektrode jeweils 50 nm. Die gesamte Gasmischapparatur war während der Messung auf 24°C thermostatisiert um störende Temperatureinflüsse zu minimieren. Das Porogen war Diphenylmethan (10 w%).

In der Abb. 63 sind die massensensitiven Frequenzantworten von unterschiedlichen Phosphorsäureester - und Dimethylsulfat - Sensoren auf den Analyten nämlich Diethylmethylphosphonat, dargestellt. Die einzelnen Sensorschichten wurden jeweils mit 10 w% Dimethylmethylphosphonat (DMMP), Diisopropylmethylphosphonat (DIMP), Dimethylphosphit (DMPI), Diethylethylphosphonat (DEEP) und Diethylmethylphosphonat (DEMP) geprägt. Das verwendete Porogen für die selektive Schicht war Diphenylmethan. Nachdem die Goldelektrode beschichtet wurde, setzt man am nächsten Tag die Sensoren einer Konzentration von 1ppm des jeweiligen Phosphorsäureesters aus. Aus dem Balkendiagramm kann man deutlich erkennen, dass der Sensor auf das Templat am stärksten anspricht und alle Sensoren ihren jeweiligen Analyten selektiv einlagern.

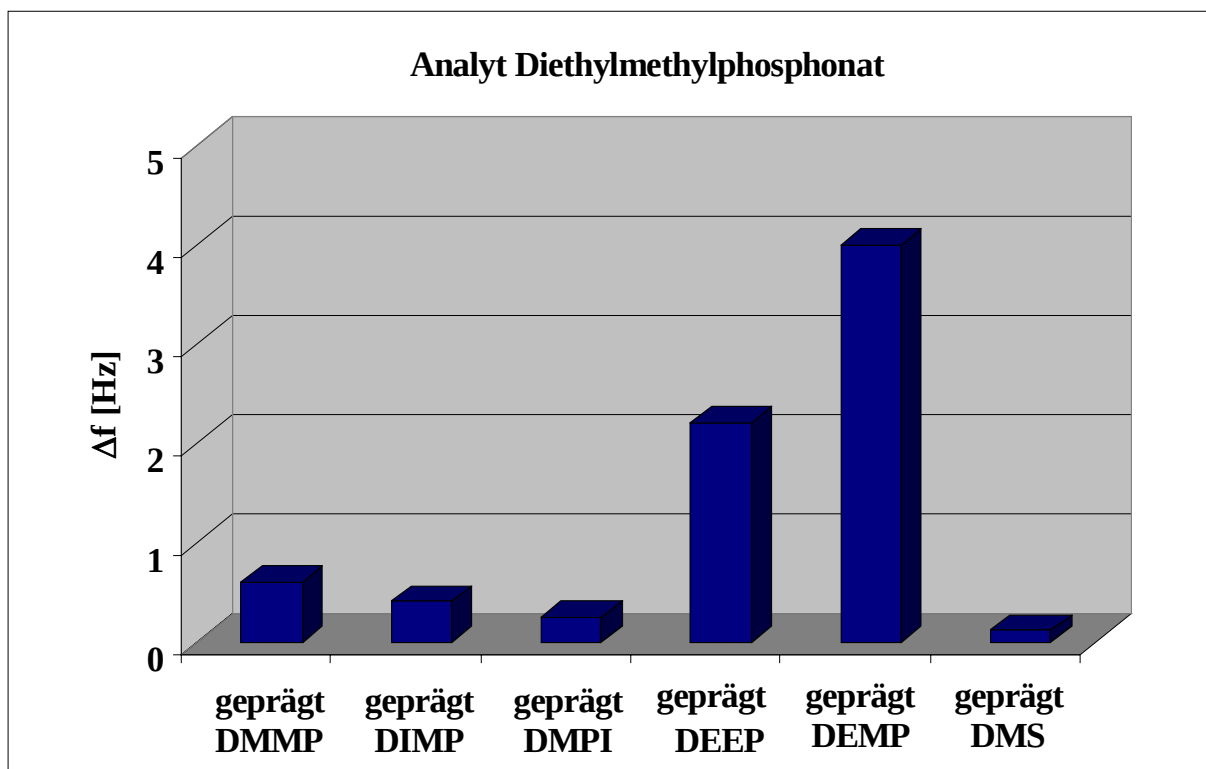


Abb. 63: Darstellung der massensensitiven Frequenzantworten als relative Effekte von unterschiedlichen Sensoren hervorgerufen durch die Begasung von 1ppm an Diethylmethylphosphonat. Die Dicke der Sensorschicht liegt in Summe bei 100 nm, da beide Seiten der Messelektrode jeweils mit 50 nm beschichtet wurden. Die Polymerschichten wurden durch Molekulares Prägen jeweils mit 10 w% Dimethylmethylphosphonat (DMMP), Diisopropylmethylphosphonat (DIMP), Dimethylphosphit (DMPI), Diethylethylphosphonat (DEEP) Diethylmethylphosphonat (DEMP) und Dimethylsulfat (DMS) hergestellt. Als Porogen wurde 10 w% an Diphenylmethan verwendet.

9.5.2 Diethylethylphosphonat

Die Prägung der Polymerschicht erfolgte mit Diethylethylphosphonat. Die Polyurethanschicht wird mittels Bulk – Prägung mit 10 w% von dem Analyten geprägt. Danach wird beidseitig mit einer jeweils 50 nm dicken Schicht die Messelektrode des Schwingquarzes belegt und die Referenzelektrode ungeprägt belassen. Für die Bestimmung der Sensorantwort wurden zu dem DEEP - Sensor Konzentrationen von 1ppm, 3ppm, 5ppm an Diethylethylphosphonat in der Gasmesszelle geleitet (Abb. 64). Die Messung erfolgt mittels Veropower Mass – Flow – Controller Anlage (Eplax GmbH, Bremen) zur Steuerung der Gasventile. Die entsprechenden Gasmengen werden über die Durchflussrate durch die Ventile

gesteuert, die ihrerseits von der Ventilregleranlage geöffnet oder geschlossen werden. Die Steueranlage kann manuell oder über dafür geeignete Software betrieben werden. In der Abb. 64 sind die Frequenzantworten der Messelektrode (rosa) und der Referenzelektrode (dunkel blau) abgebildet. Hier ist deutlich zu erkennen, dass es zur raschen Frequenzerniedrigung auf der mit Diethylethylphosphonat geprägten Elektrode bei Begasung mit dem Analyten kommt. Genauso verhält sich der Sensor bei Auslagerung der Analyten, die sehr schnell stattfindet, was der rasche Wiederanstieg der Frequenz nach dem Spülen des Schwingquarzes mit Luft zeigt. Der DEEP – Sensor zeichnet sich durch eine sehr gute Reversibilität der Signalantworten aus. Die zu den Messergebnissen von Abb. 64 gehörige Sensorkennlinie ist in Form eines Punktediagramms im Abb. 65 dargestellt.

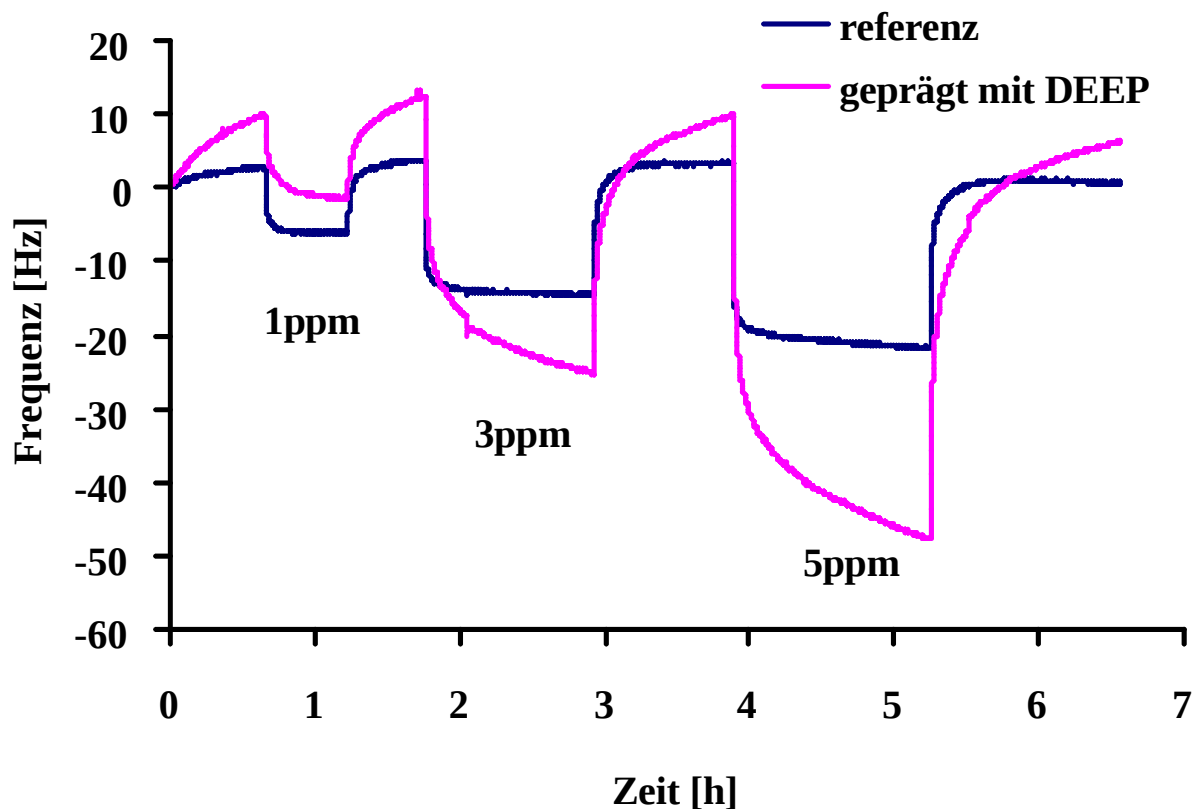


Abb. 64: Graphische Darstellung der Frequenzantworten eines DEEP – Sensors. Gezeigt ist die Gasphasenmessung bei unterschiedlichen Konzentrationen an Diethylethylphosphonat. Der Polyurethanfilm wurde mit dem Templat DEEP geprägt, das gleichzeitig auch der Analyt war. Die Schichtdicke liegt in Summe bei 100 nm (je 50 nm), als Porogen wurde 10 w% an Diphenylmethan verwendet. Die gesamte Gasmischapparatur war während der Messung über Wasserkreislauf thermostatisiert.

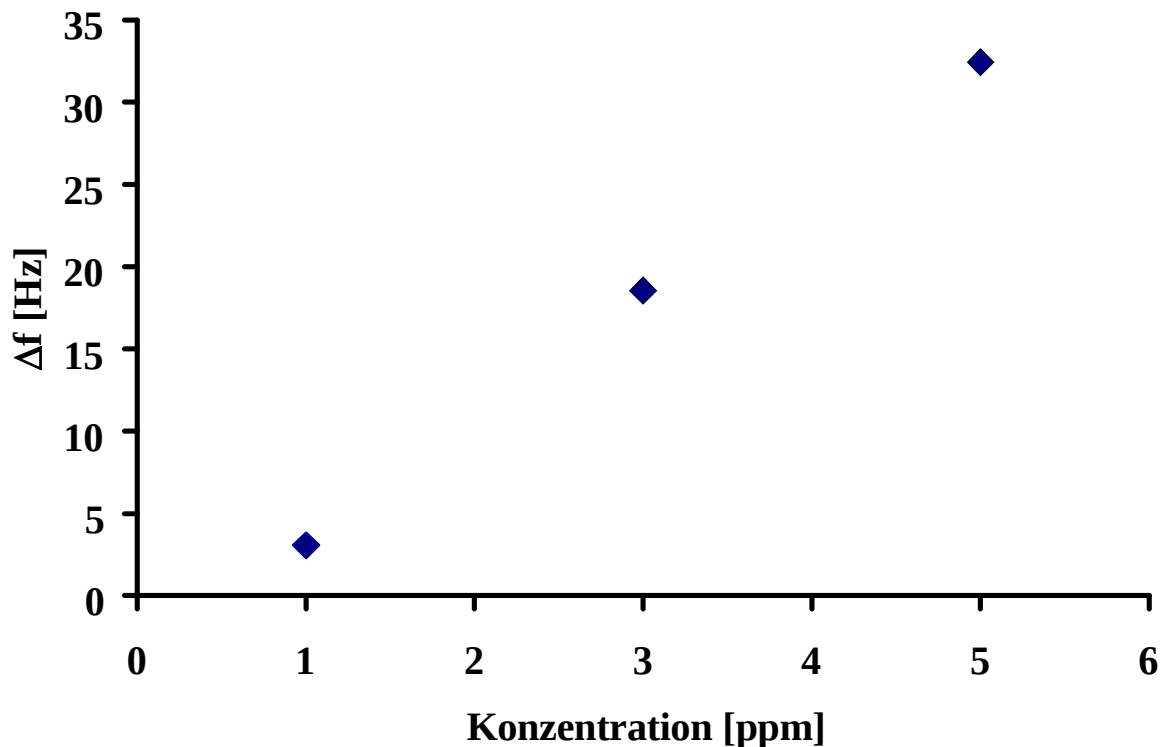


Abb. 65: Darstellung der Sensorkennlinien eines DEEP – Sensors gemessen bei Begasung mit verschiedenen Konzentrationen an Analyt, der in dem Fall auch als Templat verwendet wurde. Aufgetragen ist die Netto-Frequenzantwort gegen die Konzentration von Diethyl - ethylphosphonat in Form eines Punktediagramms. Die Schichtdicke beträgt in Summe 100 nm, wobei sich auf beiden Seiten der Messelektrode eine Schicht von 50 nm Dicke befindet. Gemessen wurde bei 24°C.

Analog zu den vorigen Experimenten wurde mit dem DEEP – Sensor die Querselektivität gemessen. Der DEEP – Sensors wurde jeweils mit einer Konzentration von 1ppm Dimethylmethylphosphonat (DMMP) Diisopropylmethylphosphonat (DIMP), Dimethylphosphit (DMPI), Diethylethylphosphonat (DEEP) und Diethyl - methylphosphonat (DEMP) begast. Die Messergebnisse sind in Form eines Balkendiagramms in Abb. 66 zusammengefasst. Die Frequenzantwort des Sensors bei Begasung mit dem Templat zeigt einen kleinen Unterschied zu dem Signal des Sensors bei Begasung mit Diisopropylmethylphosphonat und Diethylmethylphosphonat. Jedoch gegenüber Dimethylmethylphosphonat und Dimethylphosphit zeigt der Sensor eine relativ hohe Selektivität. Der Grund dafür ist, dass DEEP und DEMP sich strukturell besonders ähnlich sind (unterscheiden sich nur in einer Methylgruppe) und DIMP wesentlich schwerer ist, wodurch weniger eingelagerte Moleküle bereits zu einer größeren Antwort führen.

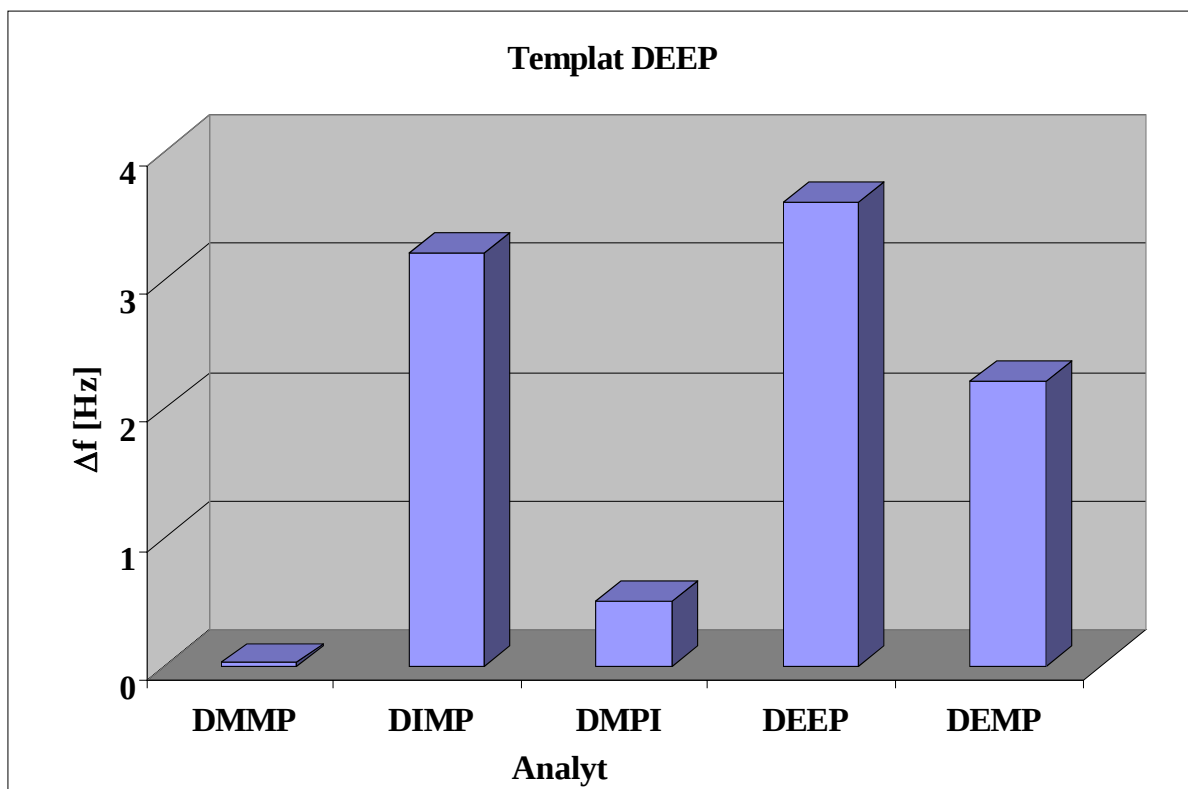


Abb. 66: Darstellung der relativen Sensorantworten des DEEP - Sensors in Form eines Balkendiagramms. Der Sensor wurde jeweils mit 1ppm an Dimethylmethylphosphonat (DMMP), Diisopropylmethylphosphonat (DIMP), Dimethylphosphit (DMPI), Diethylethylphosphonat (DEEP) Diethylmethylphosphonat (DEMP) und Dimethylsulfat (DMS) begast. Die Schichtdicke des Polymerfilms liegt auf beiden Seiten der Messelektrode bei 50 nm. Die gesamte Gasmischapparatur war während der Messung auf 24°C thermostatisiert. Das Porogen war 10 w% an Diphenylmethan.

In Abb. 67 sind die massensensitiven Effekte der unterschiedlich geprägten Sensoren dargestellt, die der Konzentration von 1ppm an Diethylethylphosphonat ausgesetzt wurden. Die einzelnen Sensorschichten wurden jeweils mit 10% Dimethylmethylphosphonat (DMMP), Diisopropylmethylphosphonat (DIMP), Dimethylphosphit (DMPI), Diethylethylphosphonat (DEEP) und Diethylmethylphosphonat (DEMP) geprägt. Diphenylmethan wurde als Porogen bei der Herstellung der sensitiven Schicht verwendet. Aus dem Balkendiagramm kann man erkennen, dass der DEEP – Sensor und der DMPI – Sensor auf DEEP am stärksten ansprechen. Die anderen Sensoren zeigen eine relativ hohe Selektivität.

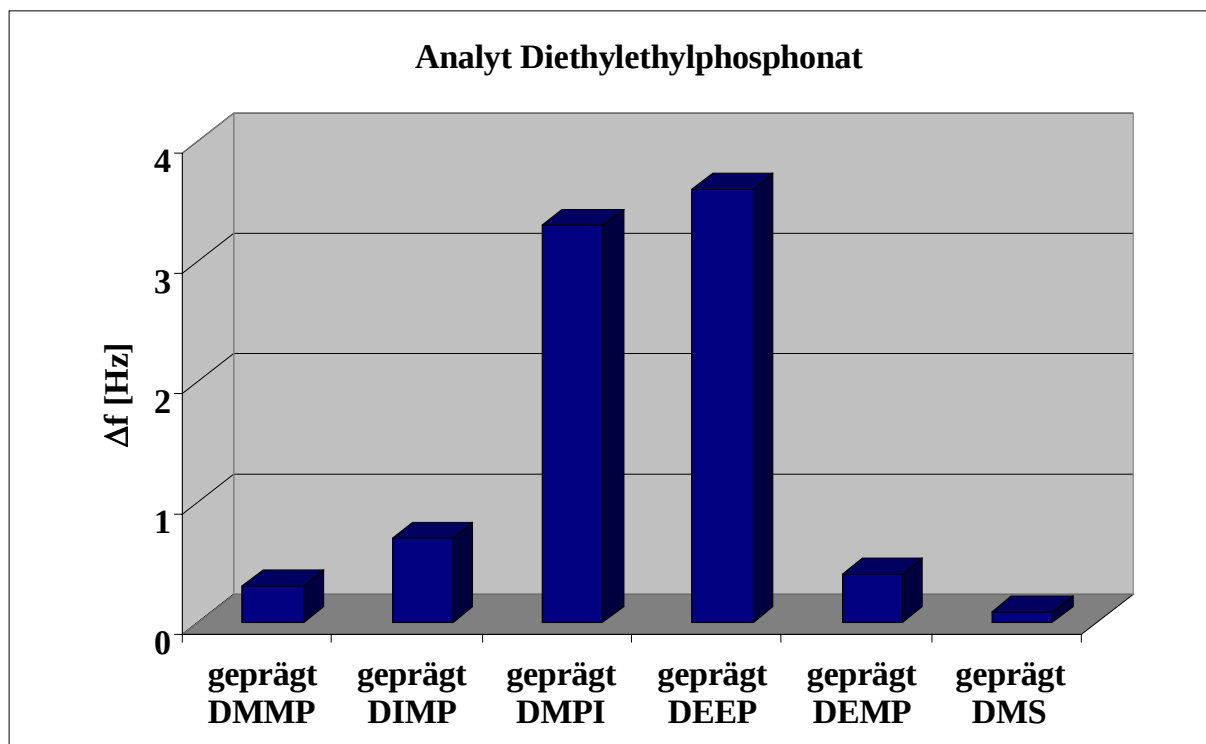


Abb. 67: Darstellung der Frequenzantworten als relative Effekte von unterschiedlichen Phosphorsäureester und Dimethylsulfat Sensoren auf den Analyten, Dethylethylphosphonat. Die Sensorschichten wurden jeweils mit 10 w% DMMP, DIMP, DMPI, DEEP, DEMP, DMS als Templat geprägt. Die Schichtdicke beträgt insgesamt 100 nm, wobei die Messelektrode beidseitig mit jeweils 50 nm beschichtet wurde. Das Polyurethan hat 10 w% an DPhM.

9.5.3 Dimethylphosphit

Analog zu den vorhergehenden Experimenten wurde auch mit Dimethylphosphit geprägt und gemessen. In nachfolgender Messung (Abb. 68) wurde die Sensitivität des DMPI - Sensors bei folgenden Konzentrationen 6ppm, 3ppm und 1ppm an Dimethylphosphit getestet. Die Gasphasenmessung wurde mit einem Schwingquarz durchgeführt bei dem beide Seiten der Goldelektroden mit einer jeweils 50 nm dicken Schicht gecoated wurden. Die Messelektrode wurde beschichtet mit einem geprägten Polymer und die Referenzelektrode ungeprägt belassen. Das Dimethylphosphit wurde als Templat für die Bulk - Prägung verwendet. Die in Abb. 68 dargestellten Messkurven zeigen der Frequenzabfall bei den entsprechenden Konzentrationen an Dimethylphosphit. Man erkennt, dass die Anlagerung an Analyten als auch deren Auslagerung innerhalb kürzester Zeit statt finden. Der DMPI - Sensor zeigt eine

genauso gute Reversibilität bei 6ppm als auch bei 1ppm. Die zu den Messergebnissen in Abb. 68 gehörige Sensorkennlinie befindet sich in Abb. 69.

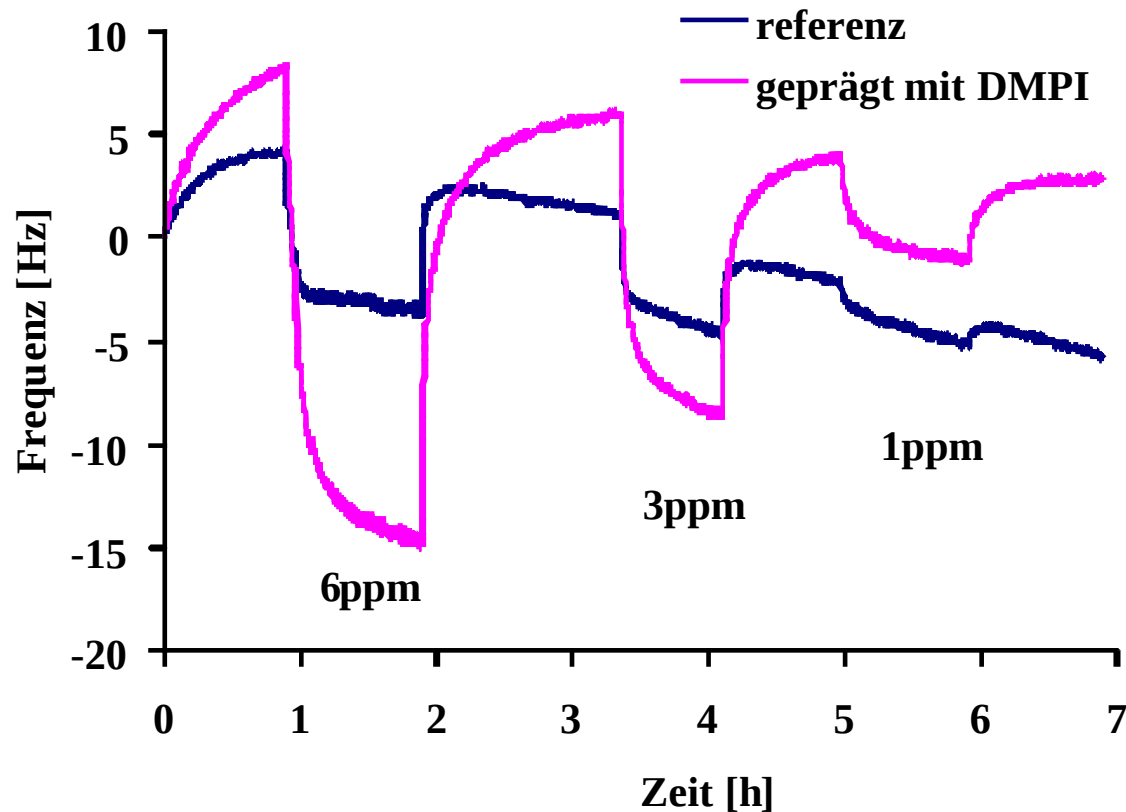


Abb. 68: Gasphasenmessung an einer mit Dimethylphosphit geprägten Polyurethanschicht. Die entsprechenden Gasmengen an Analyt wurden über die Durchflussrate durch die Ventile gesteuert. Der DMPI - Sensor wird mit unterschiedlichen Konzentrationen an Dimethylphosphit begast. Die Schichtdicken der Messelektrode liegen insgesamt bei 100 nm, wobei die Elektrode beidseitig mit je 50 nm beschichtet wurde. Diphenylmethan (10 w%) wurde als Porogen verwendet. Die Aufnahme der Signalantworten hat bei 24°C statt - gefunden.

In Abb. 69. ist die Sensorkennlinie der Messkurve aus der Abb. 68 in Δf gegen die Konzentration von Dimethylmethylphosphit in Form eines Punktediagramms dargestellt. Die Konzentrationen betragen: 6ppm, 3ppm und 1ppm. Es ist deutlich ein linearer Frequenzanstieg in Abhängigkeit der Konzentration zu erkennen, was dafür spricht, dass das Aufnahmevermögen der sensitiven Schicht noch nicht ausgeschöpft ist.

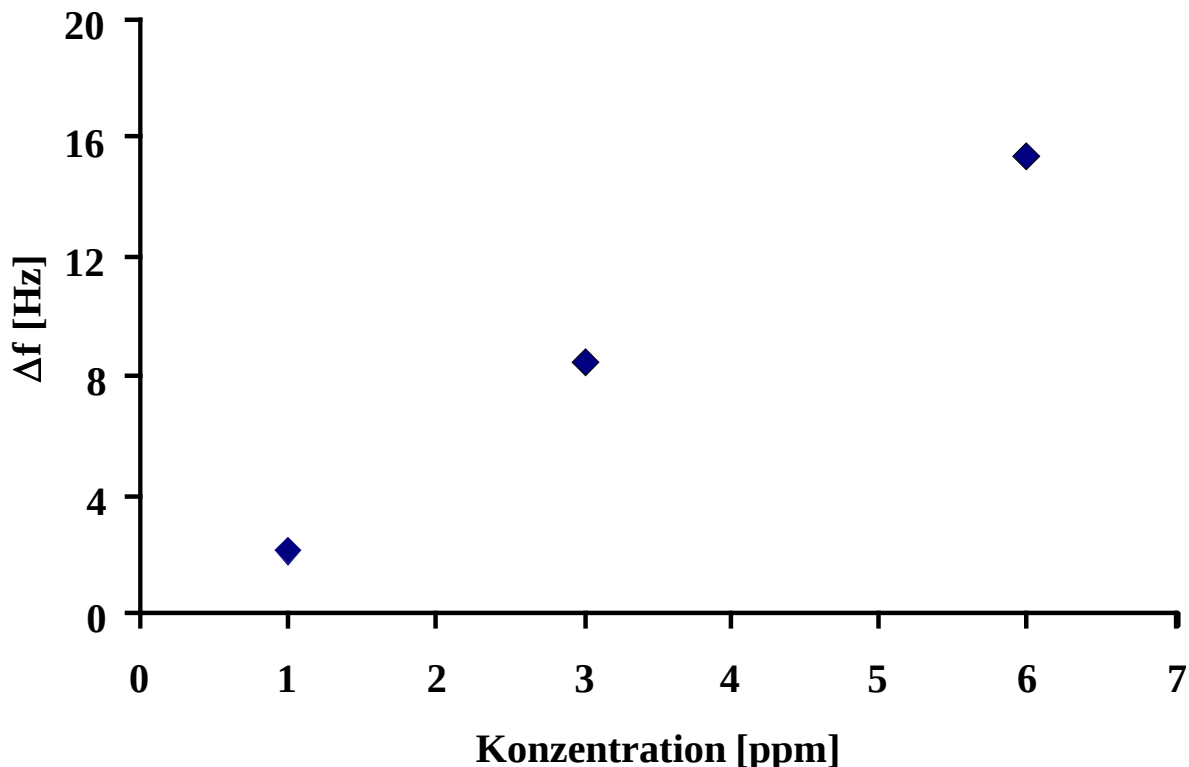


Abb. 69: Darstellung der Kennlinie eines DMPI – Sensors gemessen in der Gasphase bei unterschiedlichen Konzentrationen an Dimethylphosphit das auch als Templat (10 w%) verwendet wurde. Aufgetragen ist die Netto-Frequenzantwort gegen die Konzentration von Dimethylphosphit in Form eines Punktediagramms. Auf die Messelektrode wurde eine sensitive Schicht mit einer Dicke von insgesamt 100 nm aufgetragen, da beide Seiten der Goldelektrode jeweils mit 50 nm beschichtet wurden. Die Referenzelektrode hat man unbeschichtet belassen. Als Porogen wurde 10 w% an Diphenylmethan eingesetzt. Die Messung wurde bei 24°C durchgeführt.

In Abb. 70 sind die Messungen mit einer mit Dimethylphosphit geprägten Polyurethanschicht in Form eines Balkendiagramms zusammengefasst. Die Messergebnisse sind in dem Diagramm als relative Effekte dargestellt. Der DMPI – Sensor wurde jeweils mit einer Konzentration von 1ppm verschiedenen Phosphorsäureester ausgesetzt. Während der gesamten Messzeit wurde die Gasmischapparatur über ein Wasserkreislauf thermostatisiert. Die Schichtdicke des Polymerfilms liegt bei 100 nm. Der Sensor spricht nicht am stärksten auf das Templat an, sondern gibt bei Diisopropylmethylphosphonat einen relativ großen Effekt, was auf die molekulare Masse von DIMP zurückzuführen ist, da sie viel höher ist als von Dimethylphosphit.

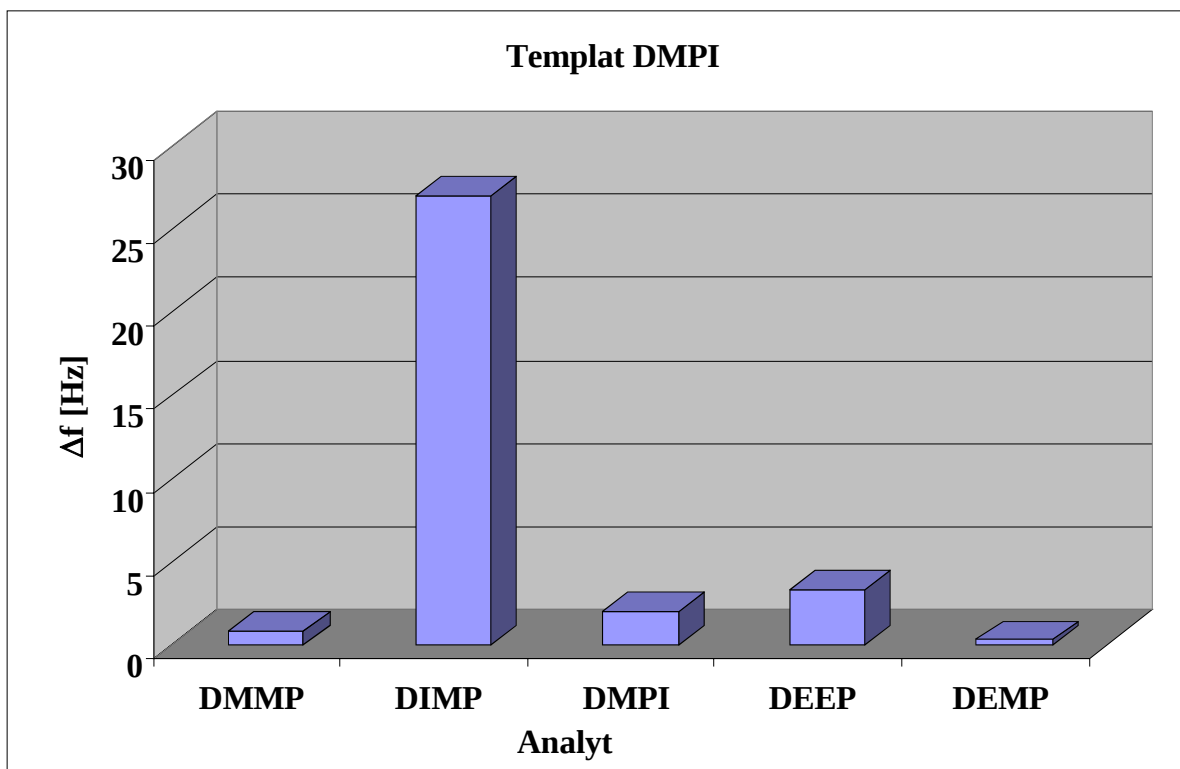


Abb. 70: Zusammenfassung der Querselektivität einer mit Dimethylphosphit geprägten Polyurethanschicht in einem Balkendiagramm. Der Sensor spricht am stärksten auf Diisopropylmethylphosphonat an. Die Messergebnisse sind hier als relative Effekte dargestellt. Der DMPI – Sensor wurde jeweils mit einer Konzentration von 1ppm an verschiedenen Phosphorsäureestern ausgesetzt. Summe der Schichtdicke beträgt 100 nm, da jeweils auf beiden Seiten der Messelektrode 50 nm aufgetragen wurden. Das Porogen war DPhM (10 w%).

Analog zu den vorigen Experimenten wurden unterschiedlich geprägte Phosphorsäure Sensoren und der Dimethylsulfat – Sensor der Konzentration von 1ppm an Dimethylphosphit ausgesetzt. In der Abb. 71 sind die Resultate der durchgeführten Versuche in Form eines Balkendiagramms dargestellt. Die Gasphasenmessungen wurden thermostatisiert auf 24°C. Die Elektroden der jeweiligen Sensoren wurden mit einer 100nm dicken Schicht versehen, die Messelektrode mit einer mit dem entsprechenden Templat geprägten Schicht und die Referenz mit einer ungeprägten Schicht. Man kann aus den Resultaten in der Abb. 71 deutlich erkennen, dass die höchste Frequenzantwort bei dem DMPI – Sensor für DMPI erreicht wird, was zu erwarten war.

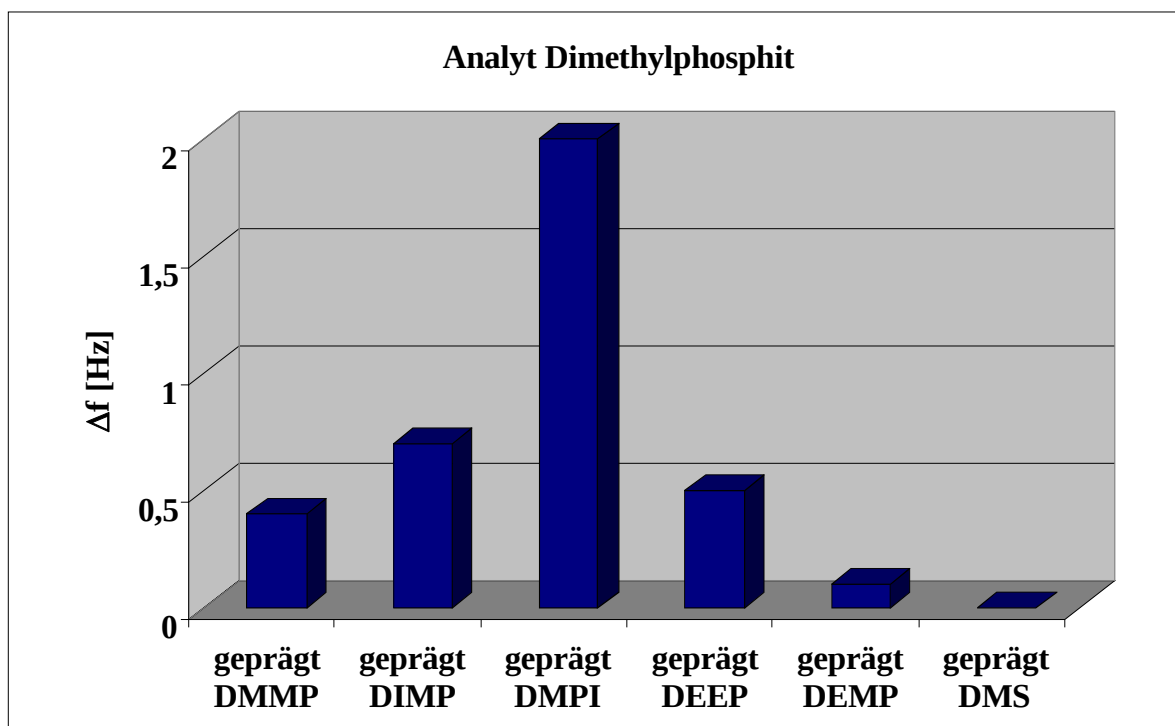


Abb. 71: Darstellung der massensensitiven Sensorantworten als relative Effekte von unterschiedlichen Sensoren erhalten durch die Begasung mit 1ppm an Dimethylphosphit. Die Dicke der Sensorschicht liegt insgesamt bei 100 nm (beide Seiten der Messelektroden wurden mit jeweils 50 nm beschichtet). Die Polymerschichten wurden durch Molekulares Prägen jeweils mit 10 w% Dimethylmethylphosphonat (DMMP), Diisopropylmethylphosphonat (DIMP), Dimethylphosphit (DMPI), Diethylethylphosphonat (DEEP) Diethylmethylphosphonat (DEMP) und Dimethylsulfat (DMS) erhalten. Die Messapparatur wurde während der gesamten Messung thermostisiert auf 24°C. Das Porogen war DPhM (10 w%).

9.6 Einfluss der Umgebung auf den Messeffekt von DMMP – und DIMP - Sensoren

Ein weiterer grundlegender Aspekt von selektiven Messungen ist die Untersuchung des eventuellen Einflusses von verschiedenen Analyten aus der Umgebung (Matrix) auf den massensensitiven Effekt von DMMP – und DIMP – Sensoren. Zu den möglichen Störfaktoren in der Luft, die einen Einfluss auf das Signal haben, gehören vor allem organische und anorganische Komponenten als auch verschiedene Partikel und biologische Bestandteile wie zum Beispiel Bakterien, Pilze und Viren. Zu den oft vorkommenden anorganischen Komponenten in der Luft zählt man Stickstoffoxid, Stickstoffdioxid, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Radon. Die

organischen Bestandteile sind vor allem Formaldehyd, Benzol, Alkohol, Toluol, Ethylacetat und Phthalate. Deren Quellen sind Abgase, Zigarettenrauch sowie ihre Verwendung in der industriellen Produktion und Erzeugung von Schaumstoffen, chemischen Reinigungsmitteln, Klebstoffen, Spritzlacken und anderen Verbrauchsgütern.

In Abb. 72 sind massensensitive Effekte als Signalantwort des DMMP – Sensors bei Begasung mit unterschiedlichen Analyten dargestellt. Es ist hier zu beachten, dass der Sensor einer Konzentration von 100ppm an Dimethylmethylphosphonat und jeweils mit 1000ppm von allen anderen Analyten ausgesetzt wurde. Aus der Abb. 72 ist ersichtlich, dass die querempfindlichen Substanzen eine Sensorantwort geben, die mindestens um einen Faktor 50 niedriger ist als die von Dimethylmethylphosphonat.

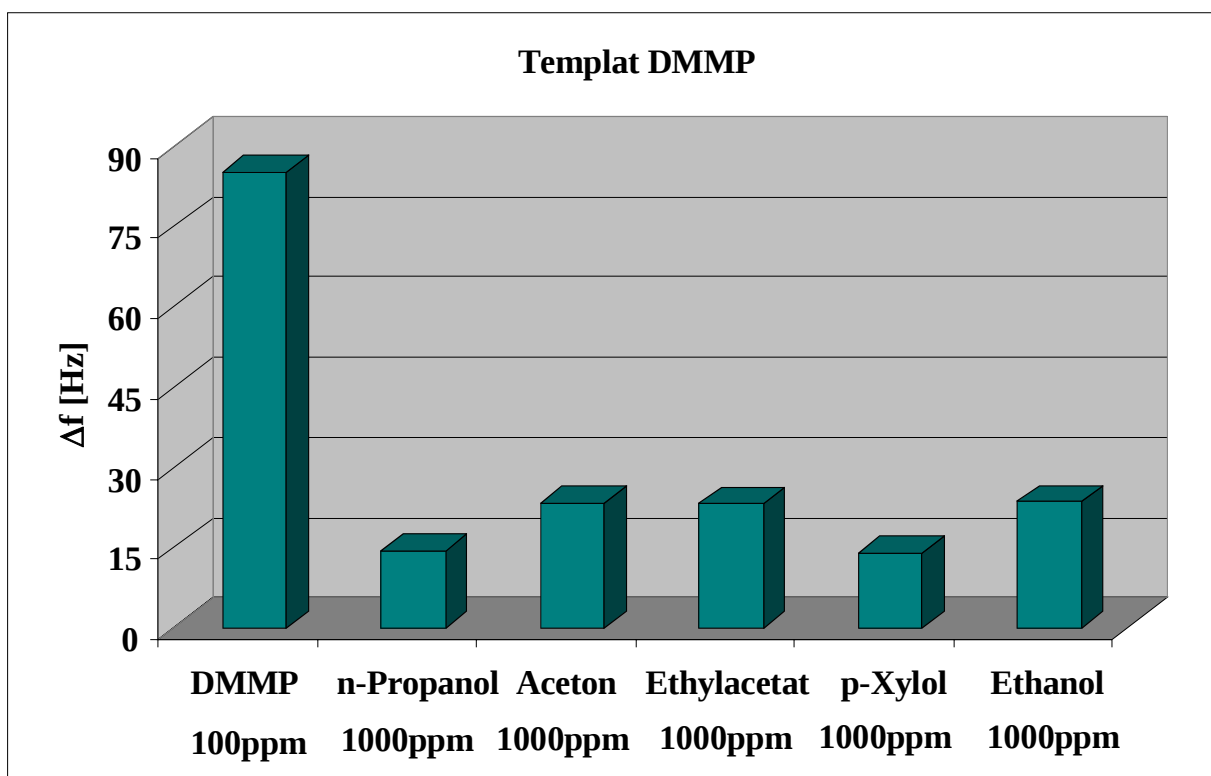


Abb. 72: Darstellung der Frequenzantworten des DMMP Sensors. Der Sensor wurde jeweils mit 1000ppm von n-Propanol, Aceton, Ethylacetat, p-Xylol, Ethanol und 100ppm DMMP begast. Die Messelektrode wurde beidseitig mit je 50 nm an Polyurethan beschichtet. Das Porogen war DPhM (10 w%) und das Templat DMMP.

Ähnliche Messergebnisse wie in Abb. 72 werden mit dem DIMP – Sensor (Abb. 73) erhalten. In Abb. 73 sind die massensensitiven Effekte der Querempfindlichkeits - messung von verschiedenen Lösungsmitteln auf dem DIMP – Sensor gezeigt. Der Sensor wurde einer Konzentration von 3ppm an Diisopropylmethylphosphonat und jeweils 1000ppm an Aceton, n - Propanol, Ethylacetat, p - Xylol und Ethanol ausgesetzt. Aus Abb. 73 ist wieder deutlich zu erkennen, dass das molekular geprägte Polymer einen größeren Effekt zu seinem Analyten zeigt, welcher den für die anderen Posphonate um das tausendfache übertrifft.

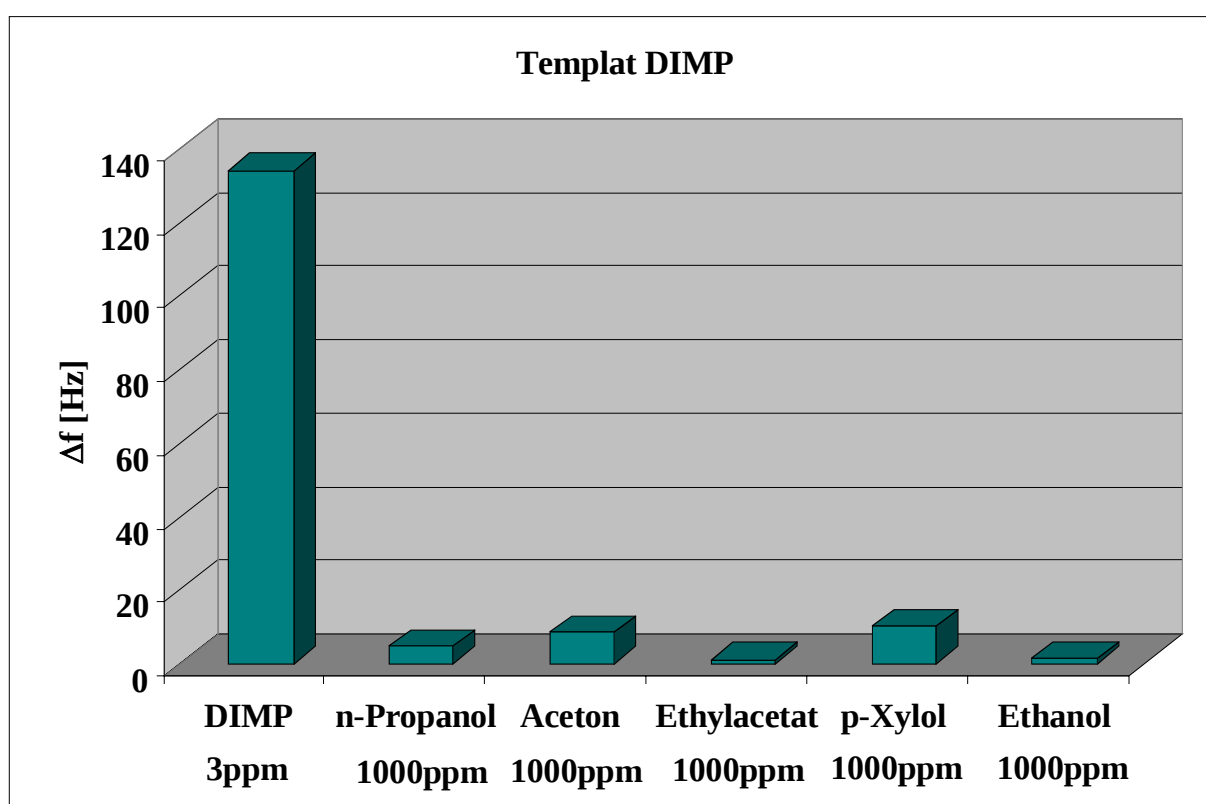


Abb. 73: Darstellung der Frequenzantworten auf DIMP Sensor. Der Sensor wurde jeweils mit 1000ppm von n-Propanol, Aceton, Ethylacetat, p-Xylol, Ethanol und 3ppm DIMP begast. Die Schichtdicke beträgt insgesamt 100 nm (beidseitig mit jeweils 50 nm beschichtet). Das Porogen war DPhM (10 w%).

9.7 Schichtdickenabhängigkeit der Analytaufnahme

Zur Bestimmung der Schichtdickenabhängigkeit der Analytaufnahme wurden sensitive Schichten mit jeweils 30nm, 45nm, 60nm, und 150nm Dicke hergestellt. Hier wurde

die selektive Schicht mit 10 w% Diisopropylmethylphosphonat als Templat versetzt und mit Diphenylmethan oder Fulleren als Porogen. Die DIMP – Sensoren mit verschiedenen Schichtdicken wurden zuerst an trockener Luft (10 L/min) zum Schwingen gebracht bis die Frequenz stabil war. Anschließend werden die Sensoren jeweils 0.5ppm, 1ppm und 3ppm Diisopropylmethylphosphonat ausgesetzt. Die Messergebnisse in der Abb. 74 zeigen, dass die Einlagerung des Analyten in einem direkten monotonen Zusammenhang mit der Schichtdicke steht. Man kann deutlich erkennen, dass es sich bei den Sensorantworten in der Abb. 74 tatsächlich um einen Bulkeffekt und nicht nur um eine Oberflächenabsorption handelt. In Abb. 74 und Abb. 75 ist ersichtlich, dass die tieferen Lagen des Polyurethans für den Analyten schwerer zugänglich sind, weil die Zunahme des Effektes bei niedrigen Schichtdicken stärker ist, dann aber geringer wird. Der Effekt zeigt sich bei Schichten ab 150 nm Dicke.

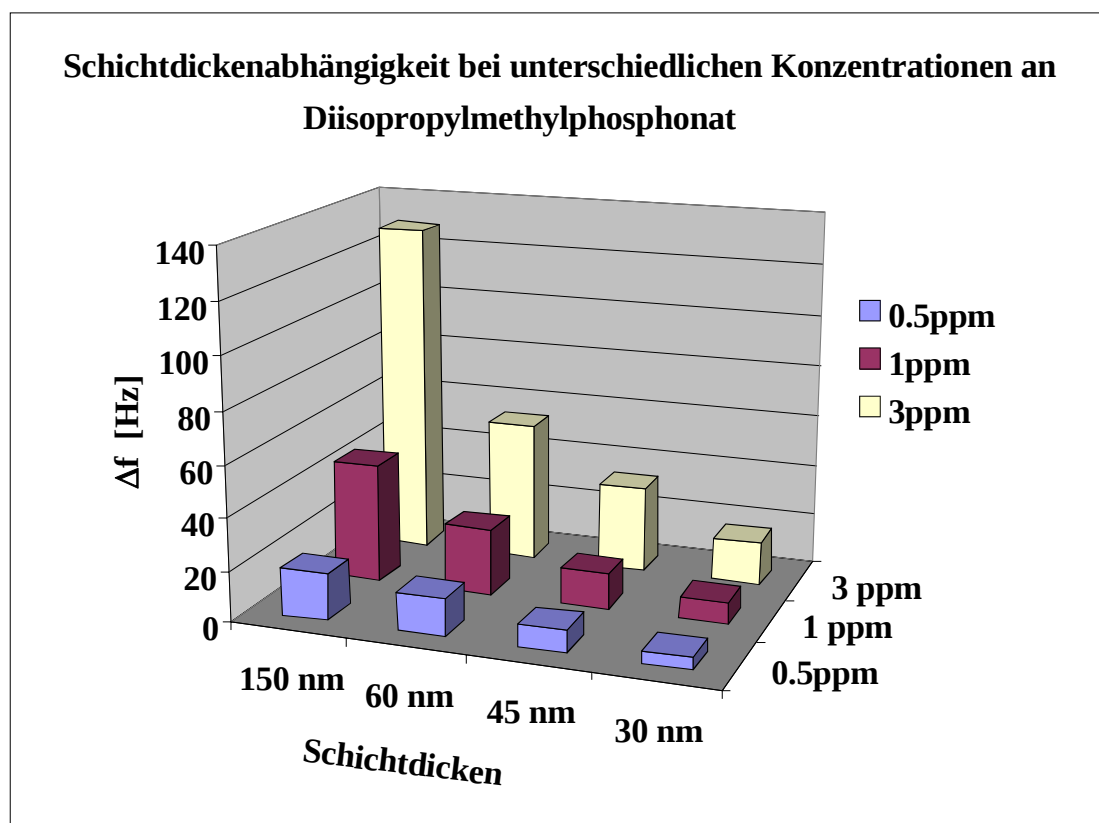


Abb. 74: Schichtdickenabhängigkeit bei unterschiedlichen Konzentrationen 0.5ppm, 1ppm und 3ppm an Diisopropylmethylphosphonat, das auch als Templat verwendet wurde. Schichtdicke 30 nm, 45 nm, 60 nm, 150 nm. Die Messzelle wurde auf 24°C thermostatisiert. Die sensitive Schicht ist in diesem Fall ein Polyurethan dem Diphenylmethan (10 w%) als Porogen zugegeben wurde.

Aus den Messergebnissen in Abb. 74 sowie Abb. 75 kann man erkennen, dass die Sensorantwort durch eine Erhöhung der Schichtdicke verbessert werden kann, so dass der Effekt bei dickeren Schichten gesteigert wird.

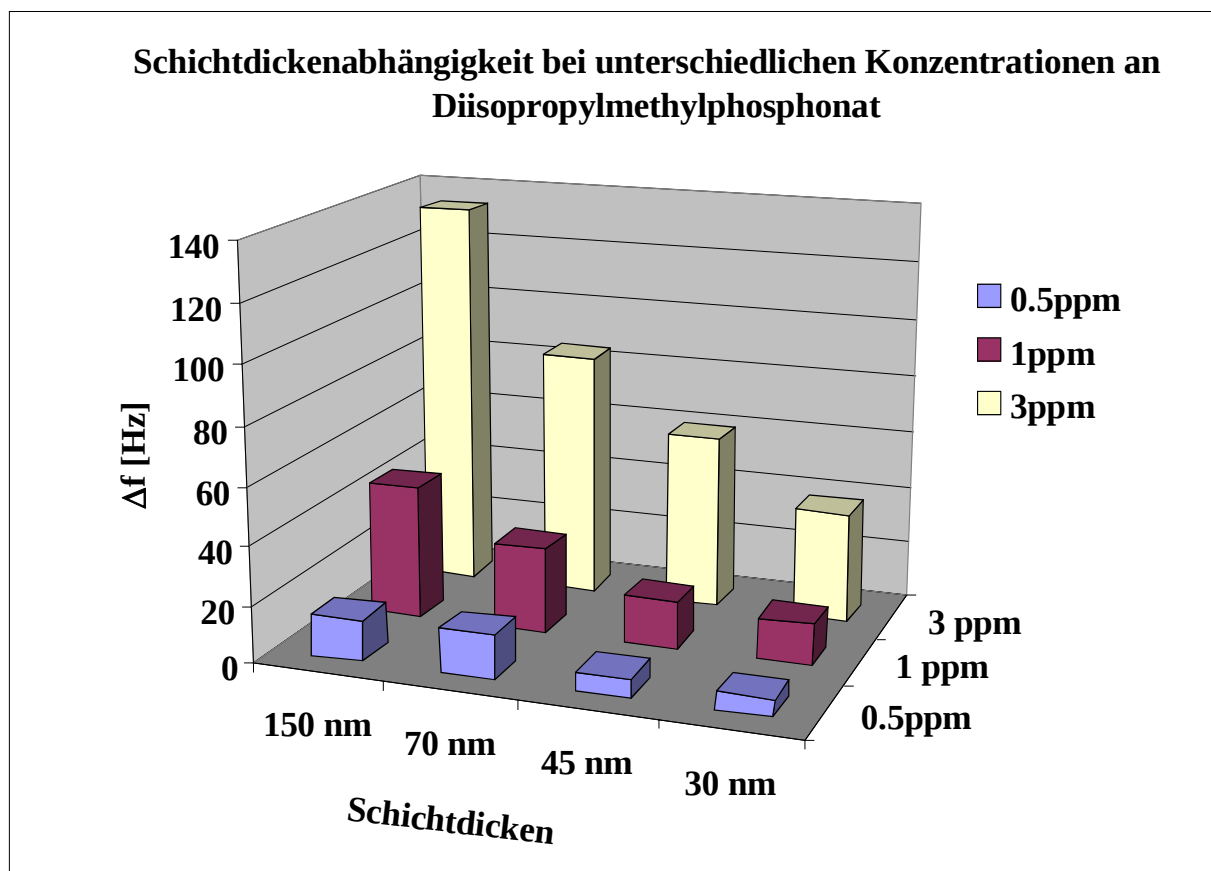


Abb. 75 : Schichtdickenabhängigkeit gemessen bei unterschiedlichen Konzentrationen 0.5ppm, 1ppm und 3ppm an Diisopropylmethylphosphonat. Das Templat war in dem Fall Diisopropyl - methylphosphonat. Die verwendeten Schichtdicken liegen bei 30 nm, 45 nm, 70 nm, 150 nm. Die Messungen wurden bei 24°C durchgeführt. Die verwendete selektive Schicht war ein Polyurethan mit 10 w% an Fulleren als Porogen.

9.8 Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Messeffekte

Die Luftfeuchtigkeit beschreibt den Anteil des Wasserdampfs in der Luft. Sie wird im allgemeinen als relative Luftfeuchtigkeit (r.h.: relative humidity) angegeben. Die übliche Maßeinheit ist Prozent (%). Die relative Luftfeuchtigkeit bezeichnet den Quotient aus dem Partialdruck und dem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei einer definierten Temperatur.

Abb. 76 und Abb. 77 zeigen den Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Messeffekte.

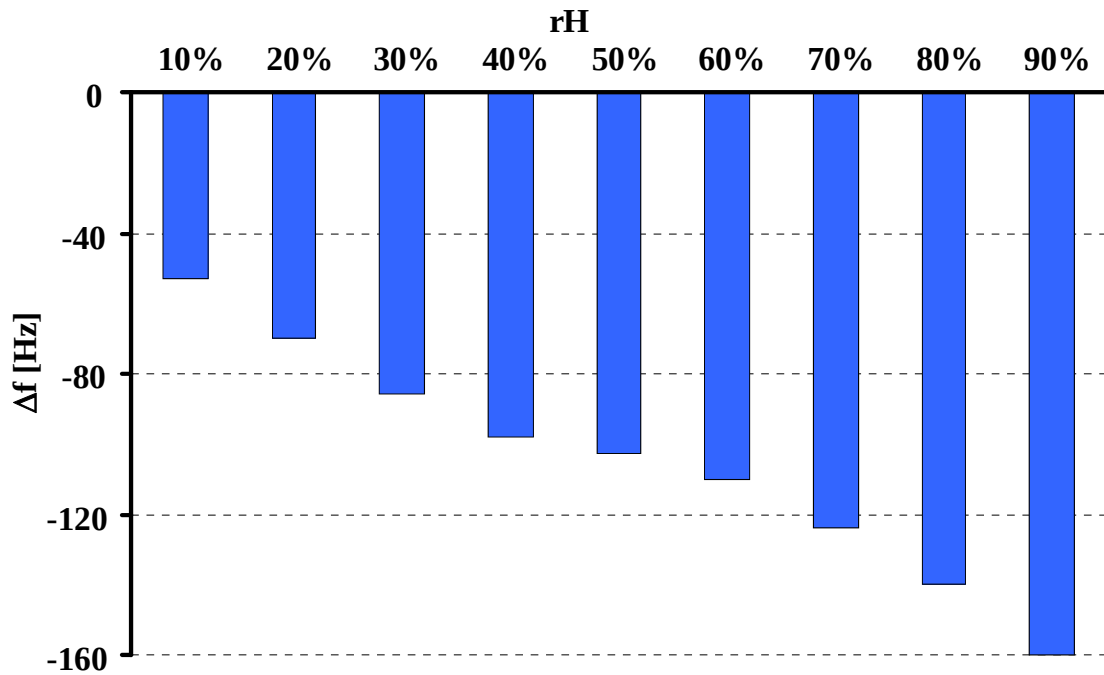


Abb. 76: Die Messergebnisse von einem DMMP – Sensor der unterschiedlichen Mengen an Feuchte ausgesetzt wurde. Die Schichtdicke der Messelektrode, und liegt jeweils auf beiden Seiten bei 50 nm. Die Referenzelektrode wurde unbeschichtet belassen. Das verwendete Templat für die Prägung der sensitiven Schicht der Messelektrode war Dimethylmethyl - phosphonat. Als Porogen wurde 10 w% Fulleren eingesetzt. Gemessen wurde bei 24°C.

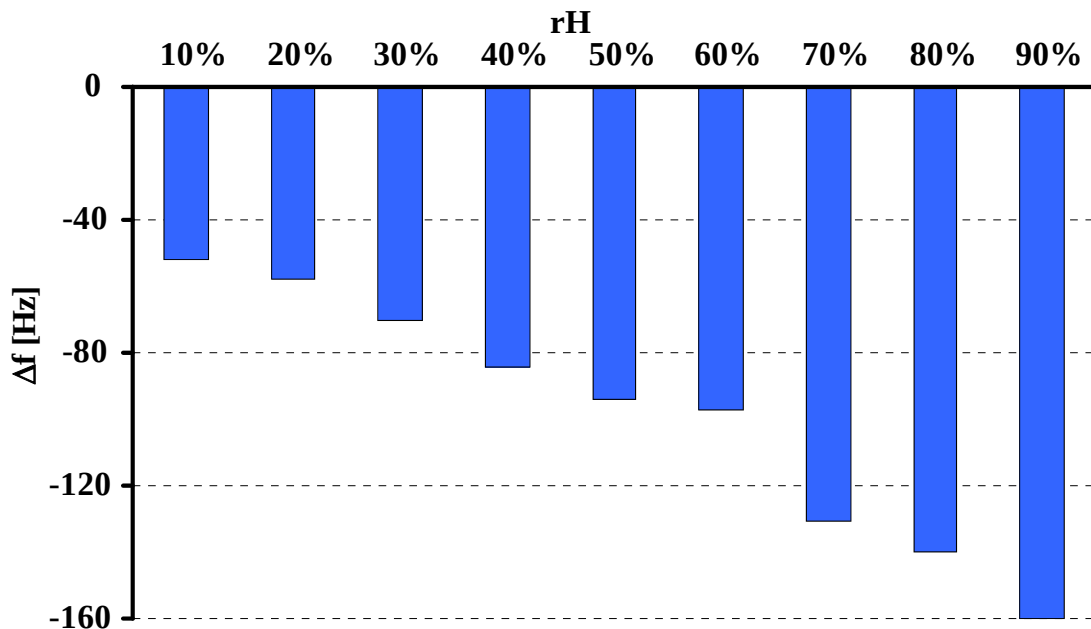


Abb. 77: Darstellung der massensensitiven Frequenzantworten als relative Effekte bei Begasung des DIMP – Sensors mit entsprechenden Mengen an Feuchte. Die Dicke der beidseitig beschichteten Messelektrode ist 100 nm (jeweils 50 nm). Das verwendete Templat war Diisopropylmethylphosphonat und das Porogen war Fulleren (10 w%). Die Messung wurde bei 24°C durchgeführt.

In Abb. 77 sind die relativen Effekte der Frequenzantworten des DIMP – Sensors bei Begasung mit unterschiedlichen Mengen an Wasser erkennbar. Die Messung wurde in der Gasphase durchgeführt und die gesamte Gasmischapparatur wurde während der Messung über einen Wasserkreislauf auf 24°C thermostatisiert. Abb. 76 zeigt den Einfluss des prozentuellen Anteils an relativer Luftfeuchtigkeit auf den Frequenzabfall während der Messung mit dem DMMP – Sensor.

Als nächster Schritt wurde die Einwirkung von unterschiedlichen Mengen an Wasser bei Begasung mit 40ppm an Dimethylmethylphosphonat auf den DMMP – Sensors untersucht. In Abb. 78 sind die Messergebnisse der Referenzelektrode (dunkel blau) und Messelektrode (rosa), bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten und bei einer Begasung des DMMP – Sensors mit 40ppm an Dimethylmethylphosphonat dargestellt.

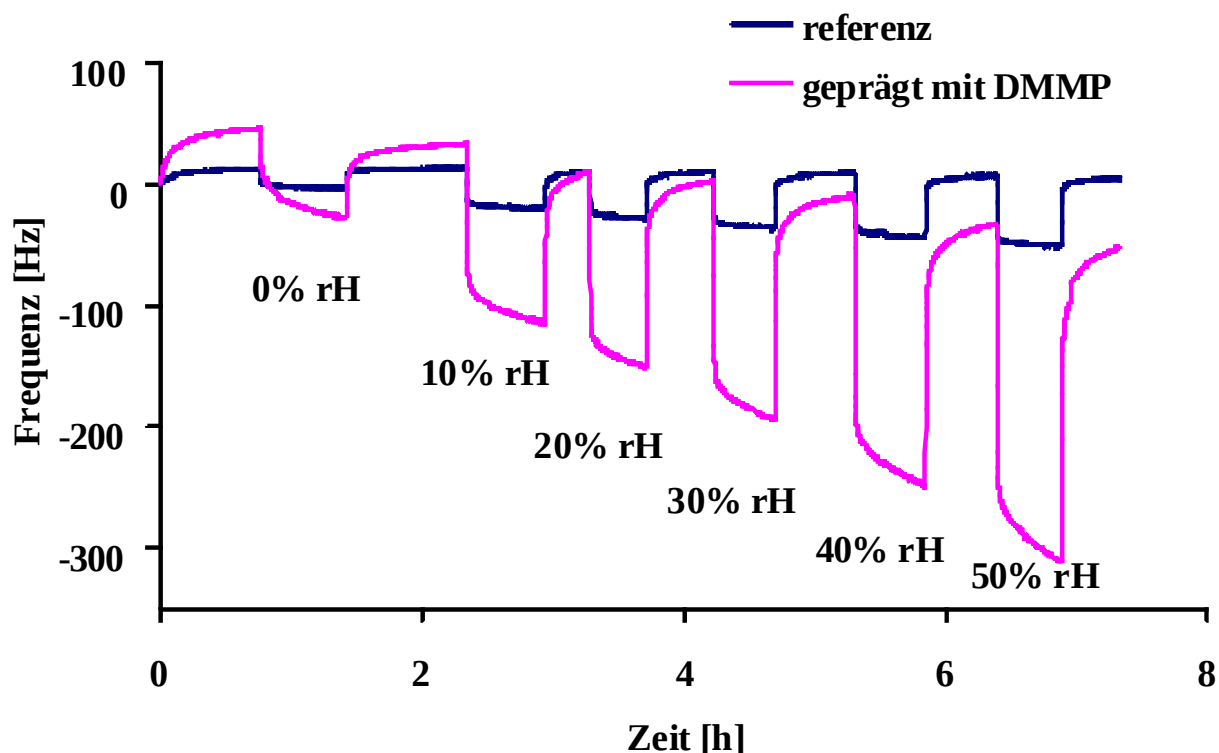


Abb. 78: Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf DMMP - Sensoren. Die Messkurve zeigt die Frequenzantwort der Messelektrode (rosa) und der Referenzelektrode (dunkel blau) bei verschiedenen Mengen an Wasser und Begasung des DMMP – Sensors mit 40ppm an Dimethylmethylphosphonat. Die Schichtdicke liegt hier auf den beiden Seiten der Elektrode bei je 50 nm. Als Templat wurde 10 w% DMMP verwendet. Das verwendete Porogen war Diphenyl - methan (10 w%). Die Messung wurde bei 24°C durchgeführt.

In Abb. 79 sind die Messergebnisse aus der Abb. 78 zusammengefasst und in Form eines Säulendiagramms dargestellt. Die Messung erfolgte bei einer Begasung mit 40ppm an Dimethylmethylphosphonat und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 0% - 50% in jeweils 10% - Schritten. Aus Abb. 79 kann man erkennen, dass zwischen 10% und 20% relativer Luftfeuchtigkeit der Frequenzabfall ziemlich konstant bleibt und ab 30% linear ansteigt.

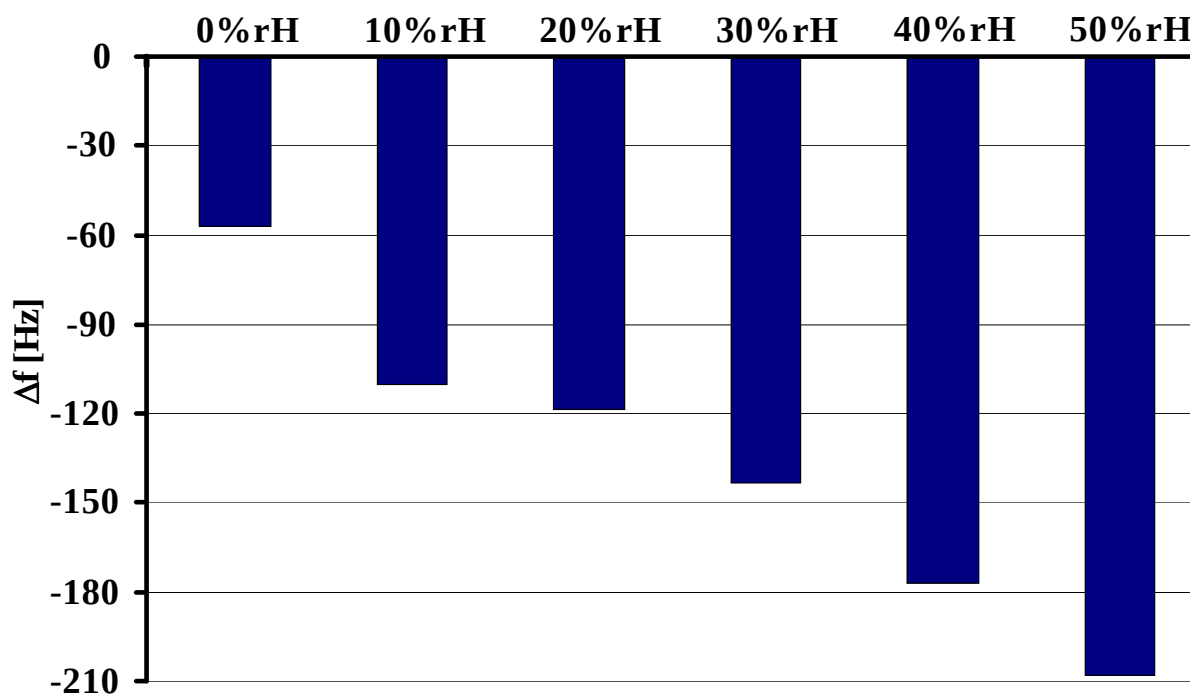


Abb. 79: Anschauliche Darstellung der Messergebnisse, die den Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf QMB – Sensoren widerspiegeln. Dargestellt ist die Signaldifferenz zwischen Referenz und Messelektrode. Die Gasphasenmessung wurde bei Begasung mit einer Konzentration von 40ppm an Dimethylmethylphosphonat und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 0% - 50% in jeweils 10% - Schritten durchgeführt. Die Schichtdicke beträgt 100 nm. Gemessen wurde bei 24°C. Das verwendete Porogen war DPhM (10 w%).

In der Abb. 80 werden die Feuchtekenlinien des DIMP – Sensors bei Begasung mit unterschiedlichen Konzentrationen an Diisopropylmethylphosphonat und verschiedenen relativen Luftfeuchten miteinander verglichen. Bis zu einer relativen Luftfeuchte von ca. 20% reagiert die sensitive Schicht bei Begasung mit 3ppm an DIMP nahezu ident. Es kann in der Polyurethanschicht ab dieser Wasserdampf - konzentration zu einer Quellung der Schicht kommen. Dies vereinfacht offensichtlich

die Einlagerung der Wassermoleküle, was zu einem sprunghaften Anstieg des Sensorsignals führt. Wird der Sensor länger einer hohen Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, kommt es auch zur Quellung der sensitiven Schicht, was wiederum zur Verringerung ihrer Rigidität und Starrheit führt. Auf Grund dessen zeigt sich während der Messung ein Effekt, der eine Form von „Oszillationen“ in regelmäßigen Abständen bei den Signalen von Referenz - und Messelektrode aufweist. Dieses ist graphisch in Abb. 81 dargestellt. Den störenden Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Schicht kann man durch geeignete Maßnahmen, wie zum Beispiel Austrocknung und Aushärtung der sensitiven Schicht beheben. Danach kann man mit dem selben Schwingquarz, der der Luftfeuchte ausgesetzt war, die Messungen weiter durchführen. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80% kommt es zu einer Kondensation von Wasser auf dem Sensor und damit zu einer wesentlich höheren Querempfindlichkeit (Abb. 80).

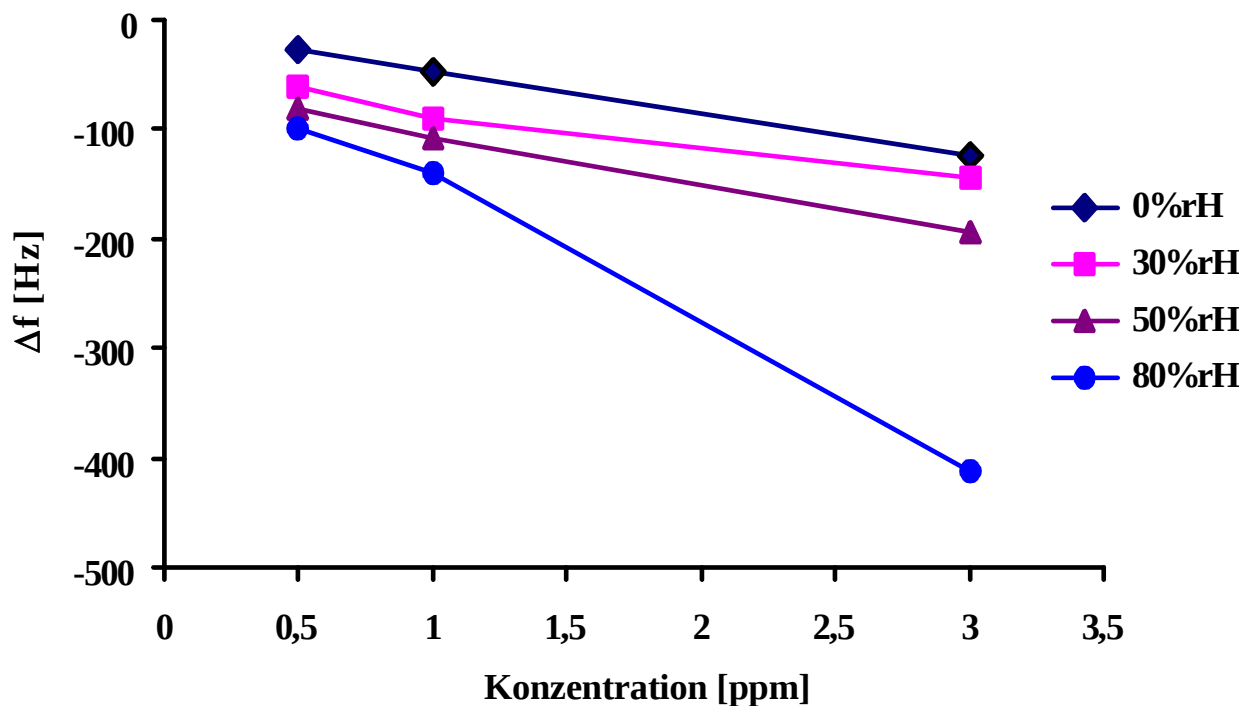


Abb. 80: Frequenzänderung des DIMP Sensors bei Begasung mit Konzentrationen von 0.5ppm, 1ppm, 3ppm an DIMP und unterschiedlichen Graden an relativer Luftfeuchtigkeit. Die gesamte Gasmischapparatur war während der Messung auf 24°C thermostatisiert um störende Temperatureinflüsse zu minimieren. Als Templat wurde 10 w% DIMP verwendet. Die Schichtdicke liegt insgesamt bei 100 nm, wobei beide Seiten der Messelektrode jeweils mit 50 nm beschichtet wurden. Verwendet wurde 10 w% an Fulleren als Porogen.

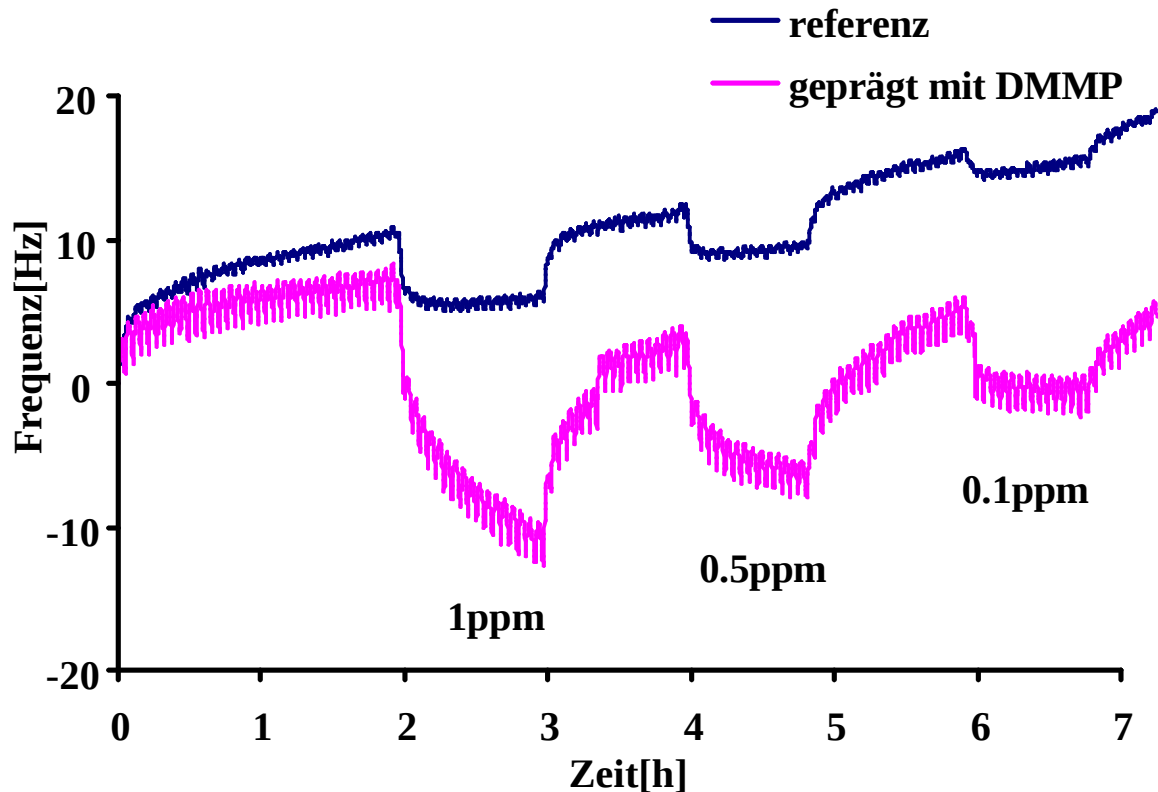


Abb. 81: Messkurve eines Sensors geprägt mit DMMP, bei Begasung mit Konzentration von 1ppm 0.5ppm und 0.1ppm an Dimethylmethylphosphonat. Der Sensor wurde über 24h bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 38% begast. Als Templat wurde 10 w% DMMP verwendet. Gemessen wurde bei 24°C, die Dicke der Schicht liegt insgesamt bei 100 nm, wobei beiden Seiten mit 50 nm beschichtet wurden. Das verwendete Porogen war Diphenylmethan (10 w%).

Ein wesentliches Problem bei realen Messungen besteht immer in der Querempfindlichkeit zur variablen Feuchte in der Luft. Dies konnte zum Beispiel durch eine unterschiedliche Hydrophobierung der Rezeptoren erreicht werden. Eine weitere Strategie besteht in der Anwendung von Mustererkennungsmethoden, mit Hilfe deren für einen stark feuchtigkeitsempfindlichen Sensor der Wasserdampfdruck rechnerisch eliminiert werden kann.

9.9 Langzeitstabilität des Sensors und Reproduzierbarkeit des Sensorsignals

Wichtige Aspekte bei der Herstellung sensitiver Schichten für Sensorelektroden sind die Langlebigkeit, Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse und vor allem ein stabiles

Verhalten des Sensors während einer Messung, die gewisse Unabhängigkeit von rasch wechselnden Umgebungsparametern aufweist. Diesbezüglich wurden als nächster Schritt die Reproduzierbarkeit der Sensorsantwort und das Verhalten der Frequenz des beschichteten Bauteils über mehrere Monate hinweg immer wieder gemessen. In Abb. 82 ist eine Differenzmesskurve gezeigt, die die massensensitiven Effekte an einer mit Dimethylmethylphosphonat geprägten Polyurethanschicht darstellt. Für die Messung wurde eine sensitive Schicht hergestellt, die auf die Elektroden des Quarzes aufgebracht wurde. Die Messelektrode hat man beiderseitig mit einem geprägten Polymerfilm beschichtet und die Referenz wurde unbeschichtet belassen. Nach der Auspolymerisierung des Polyurethanfilms wurde der Quarz für 30 Minuten unter Rühren in Toluol eingetaucht um das Porogen - in dem Fall Fulleren - herauszulösen. Danach wurde der Sensor über Nacht im Trockenschrank bei 70°C belassen, um die Überreste der Lösungsmittel zu entfernen. Dann lässt man den Schwingquarz für ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur abkühlen. Anschließend wird mit dem so generierten Sensor gemessen. Die in Abb. 82 abgebildeten Frequenzabfälle des Sensorquarzes wurden über einen Zeitraum von 8 Stunden aufgenommen. Innerhalb dieses Zeitraums wurde ein Messzyklus durchgeführt in dem das System vier Mal mit einer Konzentration von jeweils 40ppm an Dimethylmethylphosphonat begast wurde. Während der gesamten Messung wurde die Gasmischapparatur über einen Wasserkreislauf auf 24°C thermostatisiert. Die relative Luftfeuchtigkeit im Verlauf des gesamten Messzeitraums lag bei 0.5 %. Nach der Messung wurde der DMMP – Sensor für 6 Monate bei Raumtemperatur aufbewahrt und danach wieder für die Messung (Abb. 83) verwendet. Aus Abb. 82 kann man erkennen, dass die Reproduzierbarkeit der Sensorantwort relativ hoch ist. Es ist erwähnenswert, dass bei Begasung mit DMMP die Einlagerung des Analyten als auch dessen Auslagerung, beim Spülen des Sensors mit Luft, sehr schnell erfolgen. Dies ist an der sehr raschen Frequenz - erniedrigung bzw. Erhöhung zu erkennen. Der DMMP – Sensor zeichnet sich durch seine sehr gute Reversibilität aus.

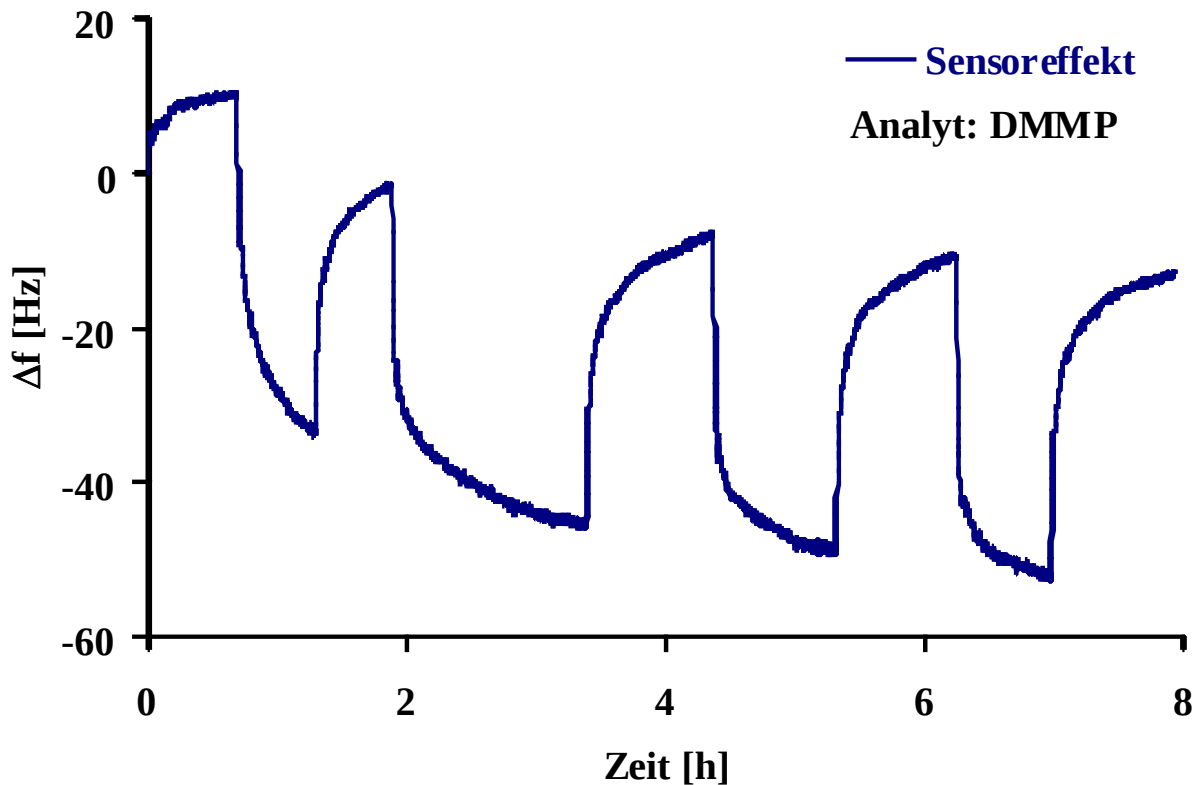


Abb. 82: Differenzkurve der massensensitiven Effekte des DMMP – Sensors. Die Gasphasen Messung wurde bei Begasung des Schwingquarzes jeweils mit Konzentration von 40ppm an Dimethylmethylphosphonat durchgeführt. Die gesamte Gasmischapparatur wurde während der Messung über den Wasserkreislauf auf 24°C thermostatisiert. Die relative Luftfeuchtigkeit im Verlauf des gesamten Messzeitraums lag bei 0.5 %. Die Polyurethanschicht der Messelektrode wurde mit DMMP (10w%) geprägt und die Referenzelektrode ungeprägt belassen. Das Porogen war Fulleren (10 w%). Die Dicke der Schicht hat man auf 100 nm (beidseitig mit jeweils 50 nm) optimiert.

Analog zur Messung deren Ergebnisse in Abb. 82 gezeigt sind wurde mit demselben Sensor nach 6 Monaten gemessen. Die in Abb. 83 dargestellte Differenzkurve zeigt, dass bei aufeinanderfolgenden Effekten die durch Begasung mit einer konstanten Analyt - Konzentration erreicht wurden, die Frequenz um jeweils denselben Betrag sinkt. In dem Fall wurde die selektive Schicht, die aus Polyurethan besteht einer Konzentration von 40ppm an Dimethylmethylphosphonat ausgesetzt. Aus Abb. 83 ist ersichtlich, dass die Messung nach 6 Monaten Reproduzierbarkeit des Sensorsignals zeigt.

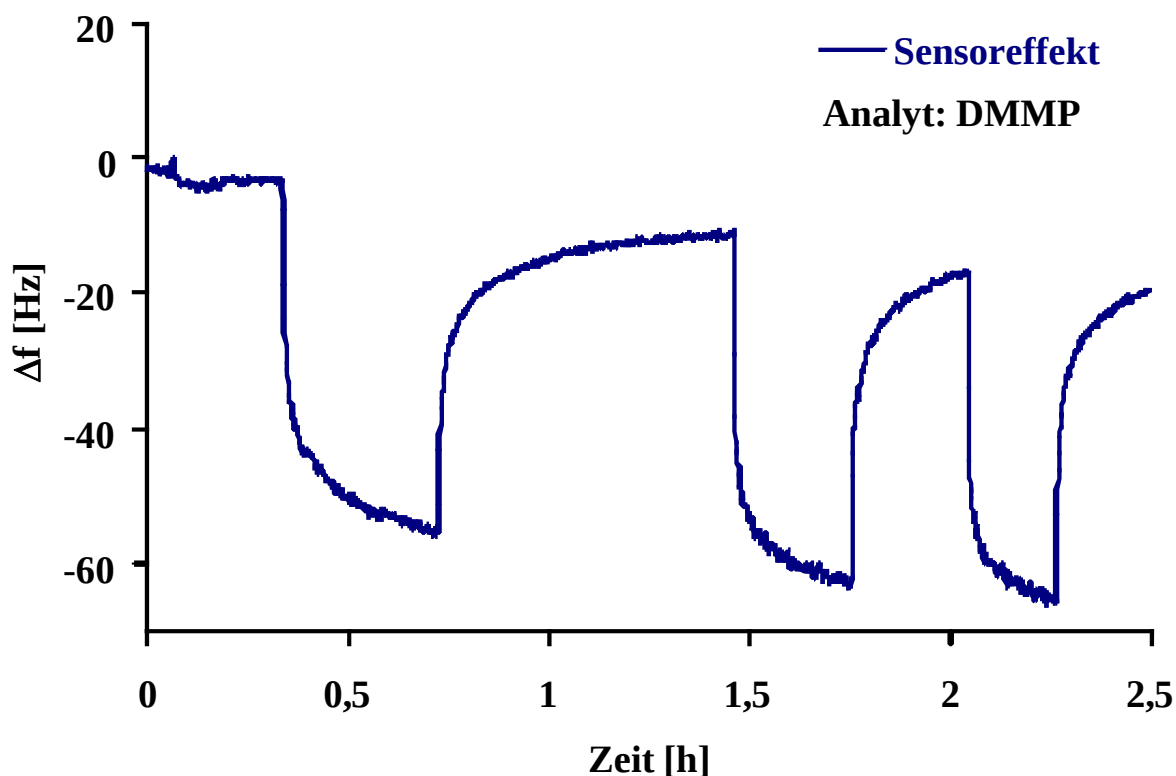


Abb. 83: Darstellung der Reproduzierbarkeit des Sensorsignals von einem 6 Monate alten QMB. Die Messung wurde in der Gasphase durchgeführt bei Begasung mit jeweils 40ppm an DMMP. Die Schichtdicke beträgt 100 nm (beidseitig mit jeweils 50 nm). Die relative Luftfeuchte während des gesamten Messzeitraums lag bei 0.5 %. Verglichen mit Abb. 82 zeigt der Sensor immer noch gleich große Messeffekte. Das Porogen war Fulleren (10 w%). Gemessen wurde bei 24 °C.

Unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Messung deren Differenzkurve in Abb. 82 dargestellt ist, wurde mit demselben Schwingquarz nach 12 Monaten (Abb. 84) und dann noch einmal nach 15 Monaten (Abb. 85) gemessen. Abb. 84 zeigt die relativen Frequenzantworten eines 12 Monate alten Schwingquarzes. Der DMMP – Sensor wurde einer Konzentration von jeweils 40ppm an Dimethylmethylphosphonat ausgesetzt. Die relative Luftfeuchtigkeit wurde während der gesamten Messung kontrolliert und beträgt 0.5 %. Die Gasmischapparatur wurde über einen Wasserkreislauf auf 24°C thermostatisiert. Genauso wurde mit dem 15 Monate alten DMMP – Sensor gemessen (Abb. 85). Die Reproduzierbarkeit des Sensorsignals nach 12 Monaten (Abb. 84) ist immer noch hoch. Hingegen zeigen die Signalantworten des 15 Monate alten Sensors, die in Abb. 85 dargestellt sind, eine Abnahme der Frequenzantworten um ca. 15%.

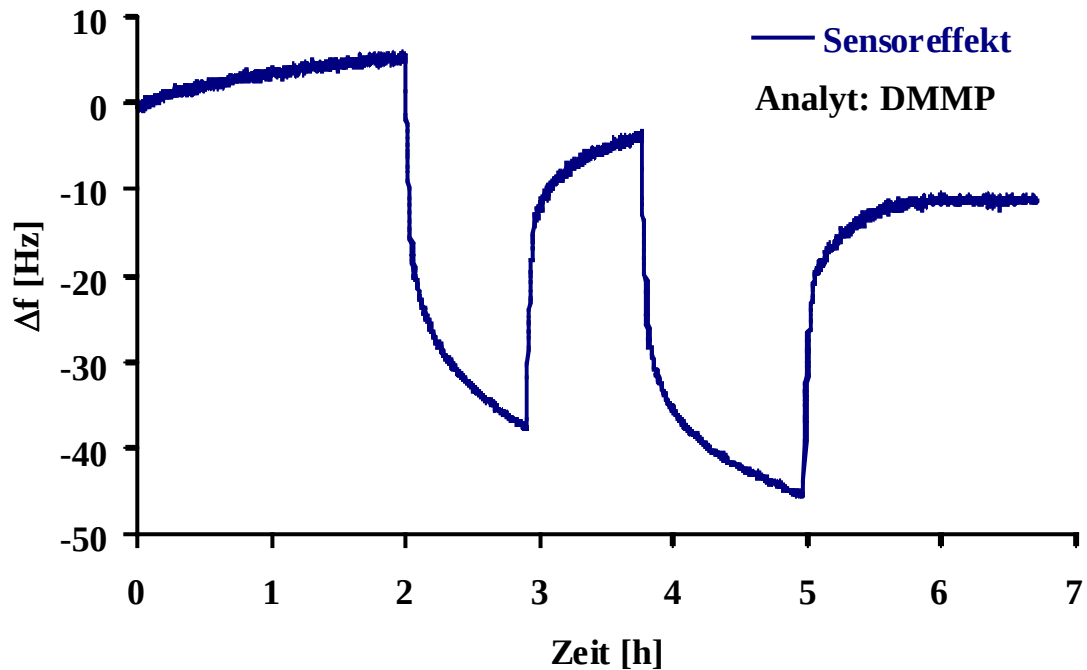


Abb. 84: Darstellung der Differenzkurve der Frequenzantworten eines 12 Monate alten DMMP – Sensors bei Begasung mit 40ppm an Dimethylmethylphosphonat. Die gesamte Gasmischapparatur wurde während der Messung über einen Wasserkreislauf auf 24°C thermostatisiert. Die Messzyklen wurden über einen Zeitraum von 6 Stunden durchgeführt. Die relative Luftfeuchtigkeit lag bei 0.5 %. Die Dicke der Schicht hat man auf 100 nm (beidseitig mit jeweils 50 nm) optimiert. Das Porogen war Fulleren (10 w%).

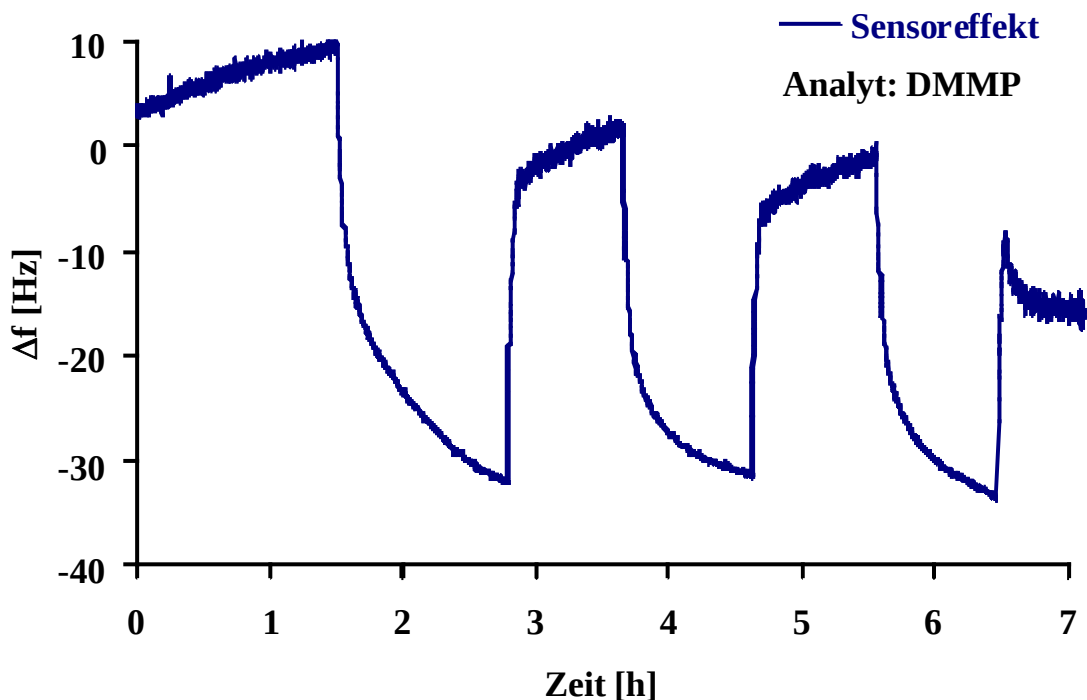


Abb. 85: Differenzkurve eines 15 Monate alten DMMP – Sensors, gemessen bei Begasung mit einer Konzentration von 40ppm an Dimethylmethylphosphonat. Die gesamte Gasmischapparatur wurde über einen Wasserkreislauf auf 24°C thermostatisiert. Die relative Luftfeuchte während der gesamten Messung lag bei 0.5 %. Die Dicke der Schicht wurde auf 100 nm (beidseitig jeweils mit 50 nm) optimiert. Das Porogen war Fulleren (10 w%).

In der Abb. 86 sind die Messergebnisse aus den Abbildungen (Abb. 82, Abb. 83, Abb. 84, Abb. 85) in Form eines Balkendiagramms zusammengefasst. Die Reproduzierbarkeit des Sensorsignals eines DMMP – Sensors und die Standardabweichung der jeweiligen Messung sind auch in Abb. 86 gegeben. Um die Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit zu testen wurde zuerst der DMMP – Sensor mit frisch beschichteter sensitiver Schicht der Konzentration von 40ppm an Dimethylmethylphosphonat ausgesetzt. Die weiteren Messungen wurden nach 6 Monaten, nach 12 Monaten und nach 15 Monaten mit demselben Sensor wiederholt.

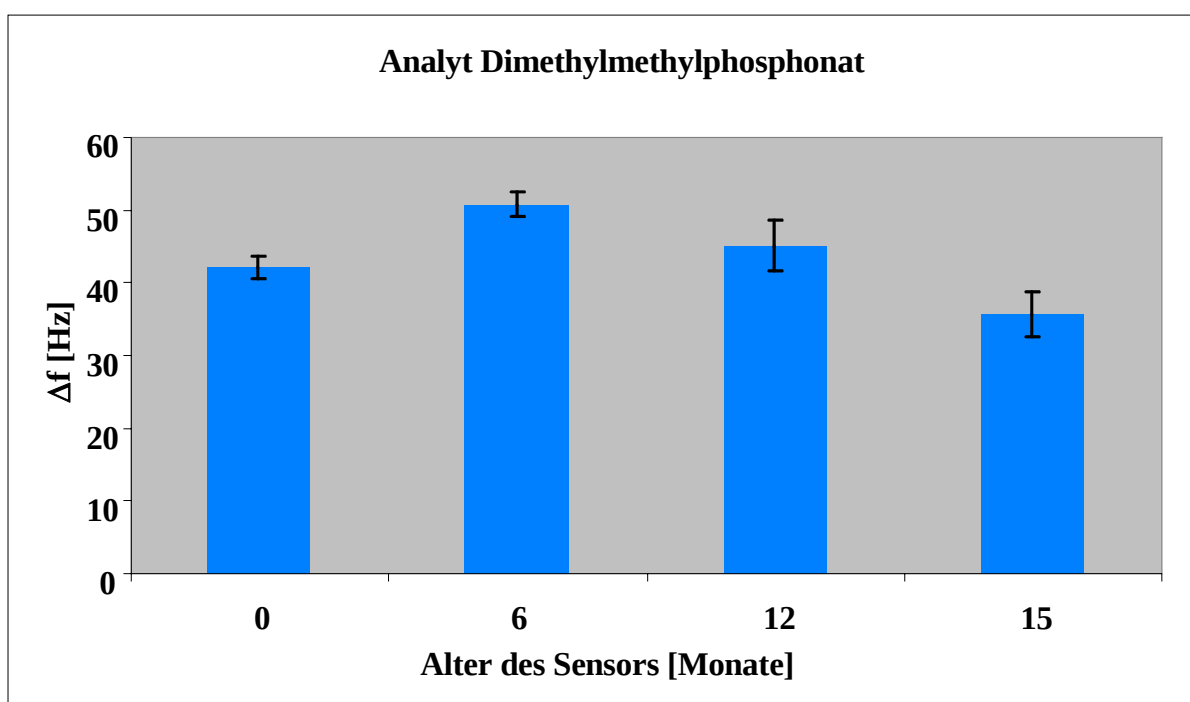


Abb. 86: Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit des DMMP – Sensors. Messung mit einer frisch beschichteten Polyurethanschicht dann jeweils nach 6 Monaten, 12 Monaten und 15 Monaten. Der Schwingquarz wurde jeweils einer Konzentration von 40ppm an Dimethylmethylphosphonat ausgesetzt. Die Dicke der Schicht beträgt 100 nm. Die relative Luftfeuchte während des gesamten Messzeitraums lag bei 0.5 %. Die Gasmischapparatur wurde im Verlauf der Messung über einen Wasserkreislauf auf 24°C thermostatisiert.

10. Diskussion

Außer Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit ist eine hohe Selektivität eine der Hauptanforderungen an Sensor-Anwendungen im analytischen Bereich. In Abb. 87 veranschaulicht dargestellt sind die Ergebnisse, die den hohen Erwartungen an Querempfindlichkeitsmessungen von molekular geprägten Schichten gerecht werden.

In Abb. 87 sind die Querselektivitätsmessungen zwischen unterschiedlichen Phosphorsäureester – Sensoren als relative Effekte der Frequenzantworten in Form eines Balkendiagramms zusammengefasst. Die diversen sensitiven Schichten wurden mittels Bulk - Prägung mit verschiedenen Phosphorsäureestern geprägt. Zu den Templaten gehören Dimethylmethylphosphonat, Diisopropylmethylphosphonat, Dimethylphosphit, Diethylmethylphosphonat, Diethylethylphosphonat und Dimethyl - sulfat. Die Querselektivitätsmessungen wurden bei Begasung mit 1ppm des jeweiligen Analyten durchgeführt. Aus dem Balkendiagramm (Abb. 87) kann man erkennen, dass die Selektivität gegenüber dem Templat mindestens fünfmal höher als die gegenüber anderen Analyten ist. In dem Diagramm sieht man, dass der Sensor mit dem Diisopropylmethylphosphonat MIP die höchste Empfindlichkeit hat was sich auf die Molekülgröße und das damit verbundene relativ große Molekulargewicht von DIMP im Vergleich zu anderen Analyten zurückführen lässt.

Das Polyurethan ist als Polymermatrix für die Prägung mit Phosphorsäureester gewählt worden. Kriterien für die Auswahl des Polymers waren vor allem die schnelle und kostengünstige Herstellbarkeit sowie die hohe Adhäsionsfähigkeit, Widerstandsfähigkeit der Polymerschicht auf den Goldelektroden des Quarzsubstrats, aber vor allem die Möglichkeit der Ausbildung von Bindungen zum entsprechenden Analyten. Unter denselben Voraussetzungen erfolgte die Selektion für das Polymerisationsprodukt unter Zusatz eines Templats.

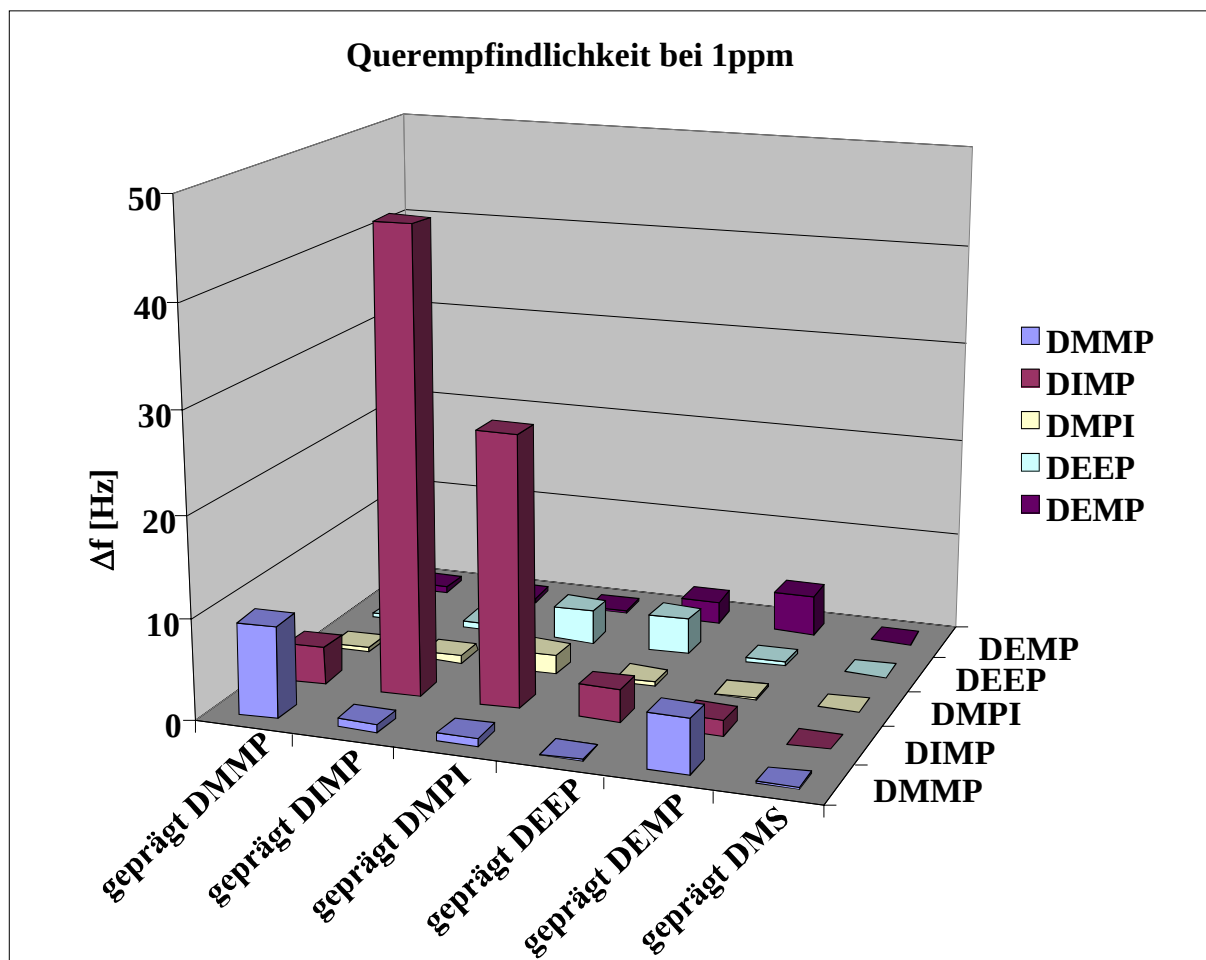


Abb. 87: Darstellung der relativen massensensitiven Effekte der Frequenzantworten in Bezug auf die verschiedenen verwendeten Templatmoleküle. Die Gasphasenmessungen der Querselektivität zwischen unterschiedlichen Sensoren wurden bei Konzentration von jeweils 1ppm gemessen. Die Dicke der jeweiligen sensitiven Schicht beträgt jedes Mal 100 nm. Das Porogen war Diphenylmethan (10w%). Alle Messungen wurden durchgeführt bei 24°C.

Es konnte anhand der Messergebnisse gezeigt werden, dass die Polyurethanschicht ein gut geeignetes Polymer zur Beschichtung der Bauteile des Sensors für massensensitive Untersuchungen darstellt. Bei Begasung mit kleineren Konzentrationen der jeweiligen Analyte zeichnen sich die sensitiven Schichten durch kurze Ansprechzeiten und eine gute Reversibilität aus. Also kann man sagen, dass der Polymerfilm auch für Messungen im ppm- Bereich geeignet ist.

Ein wesentliches Problem bei realen Messungen besteht immer in der Querempfindlichkeit zur variablen Feuchte in der Luft. Da das Wassermolekül viel kleiner ist als die hier untersuchten Phosphorsäureester passt es sehr gut in die Kavitäten der

sensitiven Schicht. Allerdings wird es wegen seiner Polarität nicht in die relativ apolare Schicht eingelagert. Verglichen mit anderen Methoden wie zum Beispiel Kapazitätsmessungen ist die Feuchteempfindlichkeit bei massensensitiven Bauteilen außerdem gering, da Wassermoleküle eine niedrige Masse aufweisen. Um zu ermitteln, wie sich die Schichtdicke auf die Messergebnisse auswirkt, wurden mehrere Messungen mit unterschiedlichen Schichtstärken durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass für den gesamten messbaren Bereich eine Abhängigkeit besteht. Daraus ist ableitbar, dass es sich bei den Frequenzantworten nicht ausschließlich um oberflächliche Adsorptionsphänomene sondern auch um einen Bulkeffekt handelt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Methode des Molekularen Prägens für die Herstellung von selektiven und sensitiven Polyurethanschichten sehr gut geeignet ist. Sie gibt vor allem in Kombination mit Quarzmikrowaagen eine hervorragende Möglichkeit zur Differenzierung der Phosphorsäureester.

11. Zusammenfassungen

11.1 Zusammenfassung Deutsch

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Entwicklung leistungsfähiger chemischer Sensoren für die massensensitive Detektion von Analoga für chemische Kampfstoffe und deren Charakterisierung. Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen Modellverbindungen auf der Basis von Phosphorsäureestern, die Nervengase simulieren und mit massensensitiven Sensoren nachgewiesen werden sollen. Die verwendeten Analyte waren sowohl Phosphonate als auch andere Lösungsmittel. Die Bindung dieser Analyte an geeignete synthetische Rezeptoren wird insbesondere über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der P=O Gruppe und den OH-Funktionalitäten unterschiedlicher Acidität erreicht. Ein weiteres Kriterium der sensitiven Schicht lag in der Hohlraumgröße der Kavität, in der die Einlagerung des Analyten erfolgt. Dieses erreicht man mittels Molekularen Prägens, indem das Templat Molekül in das gesamte Polymer geprägt wird (bulk imprinting). Damit können mit einem geringeren Zeitaufwand die Hohlräume aus leicht zugänglichen Monomeren gebildet werden. Die Schichten werden direkt auf dem Transducer erzeugt, in diesem Fall eine 10 MHz – Quarzmikrowaage, die ein universelles Messverfahren darstellt mit dem man labelfrei detektieren kann. Der Vorteil dieses Verfahrens beruht auf den vielfältigen Variationsmöglichkeiten, weil dadurch unterschiedlich acide Monomere herangezogen werden können. Ebenso können auch die Hohlraumgrößen durch die sterischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und des Templats bestimmt werden. Messungen mit den beschichteten Schwingquarzen zeigten, dass mit dem geprägten Polymerschichten massensensitive Effekte erzeugt werden konnten. Hauptsächlich wurde für diesen Zweck, d.h. das Prägen mit mit Phosphorsäureestern oder anderen Lösungsmitteln, Polyurethan eingesetzt. Die 30 - 150nm dicken Beschichtungen wurden mittels Spin – Coating Verfahren auf die Goldelektroden des Quarzsubstrat aufgetragen. Um die Querempfindlichkeit und Selektivität der Phosphorsäureestersensoren mit geprägten Polyurethanschichten zu charakterisieren, wurden diese nicht nur in Bezug auf ihr eigenes Templat, sondern

auch auf andere Phosphonate und diverse Lösungsmittel getestet. Es wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Sensorantworten, sowie der Einfluss der Schichtdicke auf die Frequenzantworten bei unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Die massensensitiven Sensoren aller Phosphorsäureester zeigen eine ausgezeichnete Selektivität zum Templat und eine geringe Querselektivität zu anderen Analyten. Dabei konnte eine Nachweisgrenze von 0,05 ppm mit dem Schwingquarz, geringe Querempfindlichkeiten zu analogen Phosphonaten sowie eine um einen Faktor 50 höhere Signalintensität gegenüber potentiellen Störfaktoren aus der Umgebung erreicht werden. Weiters wurde in dieser Arbeit auch der Einfluss von relativer Luftfeuchtigkeit auf die Messeffekte untersucht. Anschließend konnte gezeigt werden, dass die generierten Phosphorsäureestersensoren eine sehr gute Langzeitstabilität (über mindestens 15 Monate) besitzen und eine hohe Reproduzierbarkeit bezüglich der Frequenzantworten aufweisen.

11.2 Zusammenfassung English

This work has focused on developing efficient chemical sensors for mass-sensitive detection and characterization of chemical agents. The analytes used both model compounds based on phosphonic acid esters and other organic solvents. These model compounds mimicking nerve gases were detected by mass-sensitive devices, such as e.g. quartz crystal microbalances (QCM). The main chemical interactions between analyte and synthetic receptors for sensing purposes was hydrogen bonding between functional P=O and OH-groups of varying acidity in polymeric matrix. The generation of sensitive and selective layers having optimized cavities for analyte incorporation is one of the main tasks. An effective method for generating such ideal cavities can be realized by (Bulk-) Molecular Imprinting. In this procedure, polymer is generated in the presence of template, which was incorporated into the growing matrix. In this way, selective hollows can be generated within the polymer layer requiring only short synthesis time and good-value monomers as reagents. The layers are deposited directly on transducer i.e. 10 MHz Quartz Crystal Microbalance (QCM) that detects change in mass which is a universal property of matter. The most exciting feature of QCM

devices is that they allow label-free detection. One advantage of this technique is its ample capacity for modification, as amount and ratio of monomer to cross linker allows manipulation in the cavity properties. Polyurethane was selected as model polymer system for imprinting procedures due to its sensitive and robust nature. Sensitive polymer films having layer heights between 30-150nm were deposited on the devices by spin coating. The cross sensitivity measurements were made by exposing sensor not only to their respective templates, but also to other phosphonates as well as. Furthermore, concentration dependence as well as the influence of layer thickness on frequency responses was examined. In each case, the phosphonic acid ester sensors exhibit excellent selectivity towards the template molecule and only marginal cross selectivity towards other phosphonates. Overall, the latter yield sensor responses which are less than one fiftieth of the original target analyte's sensor response. Furthermore, the influence of humidity on sensor signals was also investigated in the light of future application in real-life conditions. Finally, it could be shown that the phosphonic acid ester sensors generated have excellent long term stability, namely at least 15 months maintaining both important features reversibility and reproducibility.

12. Anhang

12.1 Geräte

Frequenzzähler (HP 53131A)

Netzwerkanalysator (HP 8752C; 300 kHz bis 1,3 GHz)

Thermostat (Haake DC10 Mess- und Regeleinheit, Haake B3 Wasserbehälter)

AFM Nanoscope IIIa, Extended Multimode (Digital Instruments)

AFM Nanoscope IVa, Extended Multimode (Digital Instruments)

AFM CPII (Digital Instruments)

Auflichtmikroskop (Wild Heerbrugg M3Z)

Fluoreszenzmikroskop

Software Winsens XP

FTIR: Spektrum 2000 von Perkin Elmer

Mass- Flow- Controller (Eplax GmbH, Bremen)

UV-VIS-Spektrometer : Lambda 2 von Perkin Elmer

12.2 Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy
BET	Brauner Emmett Teller
dB	Dezibel
DNA	Desoxyribonucleinsäure
DMMP	Dimethylmethylphosphonate
DIMP	Diisopropylmethylphosphonate
DMPI	Dimethylphosphit
DEMP	Diethylmethylphosphonate
DEEP	Diethylethylphosphonate
DMS	Dimethylsulfat
DPhM	Diphenylmethan
IR	Infrarot
Hz	Hertz
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LD ₅₀	Letale Dosis
M	molar, molare Masse
MDI	Methylen(diphenylisocyanat)
MIP	molecularly imprinted polymer
PCA	Principal Component Analysis
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
PU	Polyurethan
UV-Vis	Ultravioletter und sichtbarer Bereich
QMB	Quartz Crystal Micro balance
SAW	Surface Acoustic Wavelength
THF	Tetrahydrofuran

12.3 Formel verwendete Analyte

Templat – Molekül	Formel
Dimethylmethylphosphonat (DMMP)	
Diisopropylmethylphosphonat (DIMP)	
Dimethylphosphit (DMPI)	
Diethylmethylphosphonat (DEMP)	
Diethylethylphosphonat (DEEP)	
Dimethylsulfat (DMS)	

12.4 Verwendete Chemikalien

Aceton (>99%, Merck)

Dimethylmethylphosphonat (97%, Alfa Aesar)

Dmethylphosphit (98%, Alfa Aesar)

Dimethylsulfat (99%, Merck)

Diethylmethylphosphonat 98%, Alfa Aesar)

Diethylethylphosphonat (98%, Alfa Aesar)

Diisopropylmethylphosphonat (95%, Alfa Aesar)

Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, (Gemisch von Di- und Triisocyanat) (Merck)

Diphenylmethan (Merck)

Fullerene (>99, 9% C60, Alfa Aesar)

N-Methyl-2-pyrrolidon

Phloroglucinol (Fluka)

Poly (4-vinylphenol) (Aldrich)

Tetrahydrofuran (=THF), p.a., getrocknet (Merck)

Toluol, p.a., (Merck)

13. Lebenslauf

Name: Mag. Anna Maria Findeisen
Adresse: Linzer Straße 284/2
1140 Wien
Geburt: 22. Juni 1974 in Krynica, Polen
Staatsbürgerschaft: Polen
Stand: verheiratet

Ausbildung:

1981 - 1989	Volksschule in Krynica
1989 - 1993	Allgemein bildende höhere Lehranstalt mit Matura abgeschlossen.
1994 - 1996	Fachschule zur Ausbildung zur „Biomedizinische Analytikerin“ abgeschlossen.
1996 - 1997	Biologie Studium an der Universität Jagelonski, Krakow
1997 - 1998	"Collegium Medicum" Universität Jagelonski Biochemisches Labor
1999 - 2000	Deutschkurse
1999 - 2006	Studium der Chemie an der Universität Wien
2006 - 2007	Diplomarbeit „Identification of diterpenoic resins in artistic works by capillary electrophoresis“ am Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie unter Prof. Dr. Ernst Kenndler
Seit 11/2007	Dissertation „Chemosensoren für Phosphorsäureester gegen Bedrohungspotentiale durch chemische Kampfstoffe“ bei o. Prof. Dr. F. L. Dickert am Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Wien

Sprachen: Deutsch, Polnisch, Englisch, Grundkenntnisse in Russisch

14. Literatur

¹ CAMMANN K., LEMKE U., ROHEN A., SANDER J., WILKEN H., WINTER B.: Chemical und biological sensors. Principles and aplications, Angew. Chem. 103, (1991), 519 – 541.

² HULANICKI A., GLAB S., INGMANN F.: IUPAC Discussion Paper. Comission V.I., (1989).

³ DICKERT F. L.: Sensoren für Gase und Lösungsmitteldämpfe – Ein Beitrag zur Umweltanalytik, Chemie in unserer Zeit, 3, (1992), 138 - 143.

⁴ NIESSNER R.: Chemische Sensoren: Prinzipien und Anwendungen, In: FRESNIUS, W. (Hg.) Analytiker Taschenbuch, Bd. 7, Springer, Berlin (1988).

⁵ OEHME, F.: Chemische Sensoren heute und morgen, Expert Verlag, Renningen-Mannheim (1994).

⁶ HAUPTMANN P.: Sensoren – Prinzipien und Anwendungen, Hanser Verlag, München 1,(1990), 101 - 131.

⁷ DICKERT F.L., LIBERZEIT P, GAZDA MIARECKA S, MANN K.J., HAYDEN O, PALFINGER C.: Synthetic receptors for chemical sensors – subnano – and micrometre pattern by imprinting techniques, Biosensors and Bioelectronics 20, 1040 (2004)

⁸ DICKERT F. L., Chemosensoren für Gase und Lösungsmitteldämpfe – Ein Beitrag zur Umweltanalytik, Chemie in unserer Zeit, 26, (1992), 138.

⁹ NIEWENHUIZEN M, VENEMA A., Mass- sensitive devices aus GÖPEL W., HESSE J., ZEMEL J. N., Sensors - A comprehensive survey, VCH – Verlag Weinheim, 2, (1991), 647 – 680.

-
- ¹⁰ OEHME F., Chemische Sensoren heute und morgen, Expert Verlag, Renningen – Malmsheim, 1, (1994), 1-2.
- ¹¹ FLEMMING W., J. Electrochem. Soc., 124, (1977), 21.
- ¹² HEILAND G., Sensors and Actuators, 2, (1982), 343.
- ¹³ SKOOG D.A., LEARY J.J.: Principles of Instrumental Analysis, Fourth Edition, (1992), 494 – 499.
- ¹⁴ OTTO M.: Analytische Chemie, New York, Singapore, Toronto 2, (2003), 588.
- ¹⁵ DICKERT F. L., SCHUSTER O.: Piezoelektrische Chemosensoren – von der Adsorption zur molekularen Erkennung mit Wirt – Gast – Chemie, Chemie in unserer Zeit, 28, (1994), 147 - 152.
- ¹⁶ BENDER, Stefan: Untersuchung zum Betriebsverhalten temperaturregelbarer OFW-Gassensoren (Dissertation), Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2004), 14-15. URL: <http://www.d-nb.de/netzpub/index.htm> (Stand: 19.12. 2008)
- ¹⁷ RYOICHI Y.: Quartz crystal resonator element, quartz crystal device and method for producing quartz crystal resonator element, Eur. Pat. Appl., (2009), 38pp.
- ¹⁸ JENIK M., SCHIRHAGL R., SCHIRK C., HYDEN O., LIBERZEIT P., BLAAS D., PAUL G., DICKERT F.L.: Sensing Picornaviruses Using Molecular Imprinting Techniques on a Quartz Crystal Microbalance, Analytical Chemistry 81, (2009), 5320-5326.
- ¹⁹ BRIESE W.: Schwingquarz – Ein unverzichtbares Bauteil in der Elektronik, Vistas Verlag, Berlin (1995).
- ²⁰ ARNAU A., SOGROB T., JIMENEZ Y.: A continuous motional series resonant frequency monitoring circuit and a new method of determining Butterworth–Van Dyke parameters of a quartz crystal microbalance in fluid media, Review of scientific instruments, 71, (2000), 2563 -2571.

- ²¹ FISCHERAUER G., DICKERT F.L., An analytic model of the dynamic response of mass-sensitive chemical sensors, *Science Direct*, 2, (2006), 993 – 1001.
- ²² BRIESE W.: Schwingquarze, ein unverzichtbares Bauelement in der Elektronik, *Vistas Verlag, Berlin*, (1985), 5-108.
- ²³ KRASSNIG, S.: Biomimetrische Sensorik auf Basis von nativen und synthetischen Templaten, *Wien*, (2007), 16.
- ²⁴ SAUERBREY G.: The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing, *Zeitschrift für Physik*, 155, (1959), 206 – 222.
- ²⁵ WARD M. D, DELAWSKI E. J.: Radial mass sensitivity of the quartz crystal microbalance in liquid media, *Anal. Chem.*, 63, (1991), 886 – 890.
- ²⁶ Grundlagen der Quarzmikrowaage-Technik, Skriptum, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, (2009).
- ²⁷ DICKERT F.L., REIF H., STATHOPOULOS H. E.: Molecular Modeling of Host – Guest Inclusion Compounds: Calculations and Practical Application to Chemical Sensors, *J. Mol. Model.* 2, (1996), 410.
- ²⁸ SEIFNER A.: Typisierung von Erythrozyten und Viren mittels synthetischer Antikörper, *Wien* (2009), 22.
- ²⁹ KANAZAWA K. K., GORDON J. G.: The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid, *Anal. Chim. Acta*, 175, (1985), 99-105.
- ³⁰ POLYAKOV M. V.: Adsorption properties and structure of silica gel, *Zhur. Fiz. Khim.*, 2, (1931), 799.
- ³¹ POLYAKOV M.V., KULESHINA L.P., NEIMARK I.E.: On the dependence of silica gel adsorption properties on the character of its porosity. *Zhur. Fiz. Khim.*, 10 (1937), 100-112.

-
- ³² POLYAKOV M.V., STADNIK P.M., PARYCKIJ M.W., MALKIN I.M., DUCHINA F.S.: On the structure of silica, Zhur. Fiz. Khim.,4, (1933), 454.
- ³³ PAULING L.: A Theory of the Structure and Process of Formation of Antibodies, J. Am. Chem. Soc., 62, (1940), 2643-2657.
- ³⁴ PAULING L., CAMPBELL D. H.: The manufacture of antibodies in vitro. J. Exptl. Med., 76, (1942), 211-220.
- ³⁵ PAULING L., CAMPBELL D. H.: The production of antibodies in vitro, Science 95, 2469, (1942), 440-441.
- ³⁶ DICKEY F.H.: The Preparation of Specific Adsorbents,. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 35 (5), (1949), 227-229.
- ³⁷ DICKEY F.H.: Specific adsorption. J. Phys. Chem.,59 (1955), 695-707.
- ³⁸ WULFF G.: Molecular Imprinting in Cross-Linked Materials with the Aid of Molecular Templates - A Way towards Artificial Antibodies, Angewandte Chemie International Edition in English, 34, (17), (1995), 1812-1832.
- ³⁹ HAUPT K., MOSBACH K.: Plastic antibodies: developments and applications, Trends in Biotechnology, 16, (11), (1998), 468-475.
- ⁴⁰ ANSELL R., KRIZ D., MOSBACH K.: Molecularly imprinted polymers for bioanalysis: chromatography, binding assays and biomimetic sensors, Current Opinion in Biotechnology, 7, (1) (1996), 89-94.
- ⁴¹ MOSBACH K.: Toward the next generation of molecular imprinting with emphasis on the formation, by direct molding, of compounds with biological activity

(biomimetics), *Analytica Chimica Acta*, 435, (1), (2001), 3-8.

⁴² VIDYASANKAR S., ARNOLD F.H: Molecular imprinting: selective materials for separations, sensors and catalysis, *Curr. Opin. Biotechnol.* (1995), 218-224

⁴³ HAYDEN O., LIBERZEIT P., BLAAS D., DICKERT F. L.: Artificial Antibodies for Bioanalyte Detection - Sensing Viruses and Proteins, *Adv. Funct. Mater.* 16, (2006), 1269.

⁴⁴ DICKERT F. L., LIBERZEIT P., HAYDEN O.: Chemische Sensoren durch Molekulares Prägen, *Nachrichten aus der Chemie, Analytische Chemie* 51, (2003), 1139 – 1143.

⁴⁵ YE L., HAUPT K.: Molecularly Imprinted Polymers as Antibody and Receptor Mimics for Assays, Sensors and Drug Discovery, *Anal. Bioanal. Chem.* 378, (2004), 1889-1897.

⁴⁶ CAMERON A., VULFSON E.: Spatially Functionalized Polymer Surfaces via cell-mediated Lithography, *Adv. Mater.* 9, (1997), 751-755.

⁴⁷ DICKERT F. L., HAYDEN O.: Bioimprinting of Polymers and Sol-Gel Phases, Selective Detection of Yeasts with Imprinted Polymers, *Anal. Chem.* 74, (2002), 1302-1306.

⁴⁸ JENIK M.: AFM und Sensoruntersuchungen an strukturierten Oberflächen – Viren, Hefen und Pollen, Wien, (2007), 25.

⁴⁹ LIBERZEIT P.A, REHMAN A., IQBAL N., NAJAFI B., DICKERT F.L.,: QCM Sensor Array for Monitoring Terpene Emissions from Odoriferous Plants, *Monatsh. Chem.* 140, (2009), 947.

⁵⁰ DICKERT F.L., LIBERZEIT P.A, ACHATZ P., PALFINGER C., FASSNAUER M., SCHMID E., WERTHER W. and HORNER G.: QCM array for on – line – monitoring of composting procedures, *Analyst* 129, (2004), 432.

- ⁵¹ JENIK M, SEIFNER A., KRASSNIG S., SEIDLER K., LIBERZEIT P, DICKERT F.L., JUNGBAUER C.: Sensors for bioanalytes by imprinting—Polymers mimicking both biological receptors and the corresponding bioparticles, *Biosensors and Bioelectronics* 25 (2009) 9–14
- ⁵² ELIAS H.G.: “Makromoleküle”, Band 2:Technologie, 5.Auflage, Hüthig & Wepf, Verlag Basel (1992), 225-232.
- ⁵³ DICKERT F.L., LANDGRAF S., SIKORSKI R.: Host-Guest Chemistry and Chemical Sensors: FT-IR-Analysis and Spectra Simulation of CDCl₃ Inclusion, *J. Mol. Model.* 6, (2000), 491.
- ⁵⁴ DENTER U., BUSCHMANN H.-J., SCHOLLMAYER E.: Modifizierung von Faseroberflächen durch die permanente Fixierung supramolekularer Komponenten, Teil 4: Fulleren C₆₀, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 258 (1998) 87–91 (Nr. 4546)
- ⁵⁵ RUOFF R.S, TSE D.S., MALHOTRA R., LORENTS D.C.:Solubility of C₆₀ in a variety of solvents, *Journal of Physical Chemistry*, 97, (1993), 3379-3383.
- ⁵⁶ WHITE S. M.: Chemical and biological weapons. Implications for anaesthesia and intensive care. *British Journal of Anaesthesia*, 89, (2002), 306-324.
- ⁵⁷ SZINICZ L.: History of chemical and biological warfare agents. *Toxicology*, 214, (2005), 167 – 181.
- ⁵⁸ JOKANOVIC M.: Current understanding of the mechanism involved in metabolic detoxification of warfare nerve agents, *Toxicology Letters*, 188, (2009), 1 – 10.
- ⁵⁹ ROYO S, MARTINEZ-MANEZ R., SANCENON F., COSTERO A. M., PARRA M., GIL S.: Chromogenic and fluorogenic reagents for chemical warfare nerve agents` detection, *The Royal Society of Chemistry, Chem. Commun.*, (2007) 4839 – 4847.
- ⁶⁰ PFINGSTEN O.: Dr. Gerhard Schrader, Der Erfinder des Schädlingsbekämpfungsmittels E 605, *Wendeburger Heimatkunde*, 24, (2003).

⁶¹ HILTERMANN J. R.: A Poisonous Affair: America, Iraq, and the Gassing of Halabja (2007) ISBN 0521876869

⁶² CADWELL K. D., LOCKWOOD N. A., NELLIS B. A., ALF M. E., WILLIS C. R., ABBOTT N. L.: Detection of organophosphorous nerve agents using liquid crystals supported on chemically functionalized surfaces, *Sensors and Actuators B* 128, (2007), 91 – 98.

⁶³ HÖFER M.: Chemische Kampfstoffe, *Chemie in unserer Zeit*, 36, (2002), 148 – 155.

⁶⁴ MARTIN T., LOBERT S.: Chemical Warfare: Toxicity of Nerve Agents, *Critical Care Nurse*, 23, (2003), 15 – 20.

⁶⁵ MUNRO N. B., TALMAGE S. S., GRIFFIN G. D., WATERS L. C., WATSON A. P., KING J. F., HAUSCHILD V.: The Sources, Fate, and Toxicity of Chemical Warfare Agent Degradation Products, *Environmental Health Perspectives* 107, (1999), 933 – 974.

⁶⁶ URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Sarin> (Stand: 22.06.2009)

⁶⁷ INVARSSON U, NILSSON H, SANTESSON J, eds. *A FOA briefing book on chemical weapons: threat, effects, and protection*. Umeå, National Defence Research Establishment, 1992.